ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

4545-2

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG,
H. LE CHATELIER IN PARIS, C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE,
D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, LOTHAR MEYER IN TÜBINGEN,
VICTOR MEYER IN HEIDELBERG, W. NERNST IN GÖTTINGEN, L. F. NILSON UND
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON,
F. M. RAOULT IN GRENOBLE, R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH,
F. STOHMANN IN LEIPZIG, J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU AMSTERDAM.

12

ZWÖLFTER BAND

MIT DEM BILDNIS VON W. HITTORF,
1 TAFEL UND 82 FIGUREN IM TEXT.

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1893.

Inhalt des zwölften Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 18. Juli 1893.

Seite

H. Landolt, Untersuchungen über etwaige Änderungen des Gesamtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper 1

A. Werner u. *A. Miolati*, Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen. 1. Abhandlung 35

Gaetano Magnanini, Über die Hypothese der Farben der Ionen 56

W. R. Orndorff u. *John White*, Das Molekulargewicht von Wasserstoffsuperoxyd und von Benzoylsuperoxyd 63

F. A. H. Schreinemakers, Theoretische und experimentelle Untersuchung über kryohydratische Temperaturen bei Systemen von zwei Salzen, mit oder ohne Doppelsalzbildung. (Mit 5 Textfiguren) 73

W. Ostwald, Über den Erfinder der Methode des Schwebens zur Dichtebestimmung bei festen Körpern 94

E. Nickel, Die Ermittlung der stereochemischen Winkelgrössen auf krystallographischem Wege 95

H. Freudenberg, Über die Bedeutung der elektromotorischen Kraft für elektrolytische Metalltrennungen 97

A. F. Holleman, Bestimmungen der Löslichkeit sogenannter unlöslicher Salze 125

Referate: 1. H. V. Veley: Die Bedingungen der Bildung und Zersetzung der salpetrigen Säure. — 2. H. B. Dixon: Die Explosionsgeschwindigkeit in Gasen. — 3. H. M. Vernon: Über die Dissociation der Elektrolyte in Lösung nach kolorimetrischen Bestimmungen. — 4. E. H. Loomis: Über ein exakteres Verfahren bei der Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigungen. — 5. B. Lean: Ein neues Verfahren zur Messung des bei Gasexplosionen entwickelten Druckes. — 6. H. M. Vernon: Über die Reaktion der Ferrisalze mit Sulfocyanaten. — 7. Th. Des Coudres: Unpolarisierbare elektrolytische Zellen unter dem Einflusse der Centrifugalkraft 140

Bücherschau: Dr. O. Dammer: Handbuch der anorganischen Chemie. Bd. III. — Ferdinand G. Wiechmann: Lecture-Notes on Theoretical Chemistry 144

Heft 2.

Ausgegeben am 18. August 1893.

Seite

C. Schall, Studien mit dem Beckmannschen Siedeapparat. (Mit 5 Textfiguren.) 145

D. M. Kooij, Über die Zersetzung des gasförmigen Phosphorwasserstoffs . 155

Arthur A. Noyes, Über die Bestimmung der elektrolytischen Dissociation von Salzen mittelst Löslichkeitsversuchen 162

John Shields, Über Hydrolyse in wässerigen Salzlösungen. (Mit 2 Textfiguren). 167

Leo Liebermann u. *Stefan Bugarszky*, Beiträge zur Theorie der wässerigen Lösungen von Salzgemischen 188

Alfred Helff, Molekulargewichtsbestimmungen der Verbindungen von Phosphor mit Schwefel und Schmelzpunkte von Gemengen beider Elemente. (Mit 3 Textfiguren.) 196

Stefan Bugarszky, Studien über chemische Gleichgewichtszustände. Zweite Mitteilung 223

G. Bredig, Über das Molekulargewicht der Überschwefelsäure 230

Friedr. Kohlrausch u. *Friedr. Rose*, Die Löslichkeit einiger schwer löslicher Körper im Wasser, beurteilt aus der elektrischen Leitungsfähigkeit der Lösungen 234

Alexandre de Hemptinne, Über die elektrische Leitfähigkeit der Flamme und der Gase. (Mit 7 Textfiguren) 244

E. Nickel, Über die Ermittlung der räumlichen Anordnung im Molekül. (Mit 1 Textfigur) 275

G. Bakker, Bemerkung über den Molekulardruck 280

Referate: 8. K. Kahle: Vorschriften zur Herstellung von Clarkschen Normalelementen. — 9. Das Minimumproblem in der Lehre von der Symmetrie. — 10. Dr. M. M. Richter: Die Benzinbrände in den chemischen Wäschereien 287

65. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte 288

Heft 3.

Ausgegeben am 26. September 1893.

Wilder D. Bancroft, Das chemische Potential der Metalle. 1. Abhandlung. 289

K. Zengelis, Über die elektromotorischen Kräfte unlöslicher und komplexer Salze 298

Julius Wagner, Über die Farbe der Ionen. (Mit Tafel I) 314

H. J. van de Stadt, Die Oxydationsgeschwindigkeit bei Phosphorwasserstoff. (Mit 2 Textfiguren) 322

M. Le Blanc, Die elektromotorischen Kräfte der Polarisation. II. (Mit 3 Textfiguren) 333

H. W. Bakhuis Roozeboom, Die Gleichgewichte von Lösungen zweier oder dreier Bestandteile mit festen Phasen: Komponenten, binäre und ternäre Verbindungen, in ihrem Zusammenhang dargestellt. (Mit 21 Textfiguren.) 359

Referate: 11. Ch. Ed. Guillaume: Bericht über das Studium der Metalle, welche zur Konstruktion von Normalmassstäben geeignet sind. — 12. F. Kohlrausch: Über elektrische Widerstandsbestimmungen mit Wechselströmen. — 13. F. Heerwagen: Über den Tem-

Seite

peraturkoëffizienten der Dielektrizitätskonstanten des reinen Wassers. — 14. J. Daniel: Über galvanische Polarisationserscheinungen an einer dünnen metallischen Scheidewand in einem Voltameter. — 15. E. Pringsheim: Das Kirchhoffsche Gesetz und die Strahlung der Gase. — 16. Kistiakowsky: Eine neue Methode zur Bestimmung der absoluten Einheiten. — 17. C. Friedheim: Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren. — 18. J. Walker: Die Elektrolyse von Natrium-o-Äthylkamphorat. — 19. M. Bodenstein und Viktor Meyer: Über die Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze. — 20. Cl. Winkler: Über die vermeintliche Zerlegbarkeit von Nickel und Kobalt und die Atomgewichte dieser Metalle. — 21. W. Schwarz: Beiträge zur Kenntnis der umkehrbaren Umwandlungen polymorpher Körper. — 22. W. Meyerhoffer: Über kryohydratische Quintupelpunkte. — 23. C. Charpy: Untersuchungen über die Salzlösungen. — 24. G. Gouré de Villemontée: Gleichheit des Potentials der elektrischen Schichten, welche zwei elektrolytische Niederschläge desselben Metalls in Berührung bedecken. — 25. E. Mathias: Über den Durchmesser der Dichten, bezogen auf korrespondierende Drucke. — 26. H. H. Amagat: Abhandlungen über die Elastizität und Ausdehnung der Flüssigkeiten bis zu sehr hohen Drucken. Erster Teil. Experimentelle Methoden. Gase. — 27. G. O. Squire: Elektrochemische Wirkungen der Magnetisierung. — 28. R. E. Hughes: Wasser als Katalysator. — 29. G. Vicentini: Der Einfluss von Gasen auf den elektrischen Widerstand von Kontakten. — 30. G. Vicentini und C. Cattaneo: 1. Elektrischer Widerstand von Blei und Kadmiumamalgam. 2. Über den elektrischen Widerstand einiger Legierungen und eine indirekte Methode, den elektrischen Widerstand eines geschmolzenen Metalls zu messen. 3. Messung des elektrischen Widerstandes von geschmolzenem Zink und Antimon mit Hilfe einiger ihrer Legierungen. — 31. G. Vicentini: 1. Lichterscheinungen von Leitern, die von elektrischen Entladungen durchströmt werden und in verdünnter Luft stehen. 2. Fortpflanzung der Elektrizität durch die Luft von Leitern, die durch den elektrischen Strom glühend gemacht worden sind. — 32. K. Ikeda: Über die Oxydationsgeschwindigkeit beim Phosphor. — 33. E. Mach: Zur Geschichte und Kritik des Carnotschen Wärmesatzes. — 34. A. H. Gill: Über die Schwierigkeit, mit welcher Wasser aufgelösten Sauerstoff abgiebt. — 35. U. Aignan: Wirkung der Temperatur auf das Drehvermögen der Flüssigkeiten 390

Bücherschau: V. Meyer und P. Jacobson: Lehrbuch der anorganischen Chemie. — Dr. W. Meyerhoffer: Die Phasenregel und ihre Anwendungen. — G. Krüss: Spezielle Methoden der Analyse, Anleitung zur Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie. — G. W. A. Kahlbaum: Studien über Dampfspannkraftsmessungen. — M. Lêauté: Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire. — Dr. F. Krafft: Kurzes Lehrbuch der Chemie. Organische Chemie. — A. v. Obermayer: Zur Erinnerung an Josef Stefan . 398

Heft 4.

Ausgegeben am 24. Oktober 1893.

O. Humburg, Über die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene einiger Säuren und Salze in verschiedenen Lösungsmitteln 401

J. K. van der Heide, Die Doppelsalze von Kalium- und Magnesiumsulfat: Schönit und Kaliumastrakanit. (Mit 1 Textfigur) 416

G. Tammann, Über das Molekulargewicht des Wasserstoffsuperoxydes . . 431

W. Ramsay u. J. Shields, Über die Molekulargewichte der Flüssigkeiten. (Mit 5 Textfiguren) 433

H. Hädrich, Optisches Drehvermögen und elektrolytische Dissociation . . 476

Mitteilungen des physikalisch-chemischen Instituts des Professors Nasini an der Universität zu Padua 498

F. W. Küster, Über das Erstarren verdünnter Lösungen von Antimon und Zinn. (Mit 1 Textfigur) 508

Seite

J. J. A. Wijs, Die Dissociation des Wassers. (Zweite Mitteilung) . . . 514

R. Luther, Über eine Ableitung des Mendelejeffschen Ausdehnungsgesetzes. (Mit 3 Textfiguren) 524

R. Luther, Bemerkung über die Änderung des Gefrierdrucks bei Lösungen. (Mit 1 Textfigur) 526

Referate: 36. G. Lemoine: Studium der Lösungen des Eisenchlorids und des Eisenoxalats, Teilung des Eisenoxyds zwischen der Salzsäure und der Oxalsäure. — 37. Derselbe: Zersetzung der Oxalsäure durch Ferrisalze unter dem Einflusse der Wärme. — 38. A. Leduc: Über die Dichte und das Molekularvolum des Chlors und der Chlorwasserstoffsäure. — 39. H. Moissan u. H. Gautier: Über die spezifische Wärme des Bors. — 40. E. H. Amagat: Über die Verschiebung der Temperatur des Dichtemaximums des Wassers durch den Druck und die Rückkehr zu den gewöhnlichen Gesetzen unter dem Einflusse der Temperatur und des Druckes. — 41. H. Le Chatelier: Bemerkungen über die spezifische Wärme des Kohlenstoffs. — 42. H. Abraham: Über die Dimensionen der absoluten Temperatur. — 43. H. Bagard: Über die Umkehrung der Peltiererscheinung zwischen zwei Elektrolyten oberhalb des neutralen Punktes. — 44. Ph. A. Guye: Über die substituierten Äpfelsäuren. — 45. Berthelot u. Matignon: Über die Verbrennungswärme der wichtigsten Kohlenwasserstoffe. — 46. W. Luginin u. J. Kablukoff: Über die Wärmeentwickelung bei der Verbindung des Broms mit einigen ungesättigten Stoffen der Fettreihe. — 47. A. Leduc: Über die Dichten einiger Gase und die Zusammensetzung des Wassers. — 48. J. D. van Plaats: Über die Atomgewichte von Stas. — 49. A. Recoura: Über die Chromdi- und -trischwefelsäure und die Chromschwefelchromsäure. — 50. Ph. A. Guye: Über das Asymmetrieprodukt. — 51. Derselbe: Über das Drehvermögen der Stoffe, welche zu einer homologen Reihe gehören. — 52. Ph. A. Guye u. L. Chavanne: Über das Drehvermögen der Ester der Valerian- und Glycerinsäure. — 53. H. Le Chatelier: Über das dritte Prinzip der Energetik. — 54. H. Bagard: Der elektrische Wärmetransport in Elektrolyten. — 55. R. d' Aladern: Bildungswärme einiger Indigoabkömmlinge. — 56. A. Leduc: Dichte, Kompressibilität und Ausdehnung des Schwefeldioxyds in der Nähe des Normalzustandes. — 57. H. Le Chatelier: Über die Dissociation des Calciumplumbats. — 58. S. G. Cerkez: Drehvermögen von Abkömmlingen der Chinasäure. — 59. E. Demarçay: Über die Einfachheit des Samariums. — 60. Rayleigh: Über die Dichten der wichtigsten Gase. — 61. D. Laureano Calderon y Arana, La quimica descriptiva y la quimica racional. — 62. J. W. Capstick: Über das Verhältnis der spezifischen Wärmen der Paraffine und ihrer Monohalogenderivate. — 63. V. Goldschmidt: Löthrohrbeschläge auf Glas. — 64. K. Prytz: Schmelzpunkt des Eises in Berührung mit Gasen. — 65. F. Kohlrausch u. W. Hallwachs: Über die Dichtigkeit verdünnter wässeriger Lösungen 529

Bücherschau: Dr. Ed. Seelig: Molekularkräfte. — Dr. H. Caro: Über die Entwicklung der Theerfarben-Industrie 539

Bekanntmachung, betr. die Aichung von chemischen Messgeräthen. Vom 26. Juli 1893 . . 540

Heft 5.

Ausgegeben am 28. November 1893.

B. Moore, Über die Geschwindigkeit der Krystallisation aus überkalteten Flüssigkeiten. (Mit 3 Textfiguren) 545

Guido Moeller, Über das Molekulargewicht der Persulfate und Permolybdate. 555

Rudolf Fabinyi, Über eigentümliche Isomerie-Erscheinungen 564

J. W. Retgers, Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus. VIII. 583

Harry C. Jones, Über die Bestimmung des Gefrierpunktes von verdünnten Lösungen einiger Säuren, Alkalien, Salze und organischen Verbindungen. (Mit 4 Textfiguren) 623

A. Fock, Zur Kenntnis der Löslichkeit von Mischkrystallen. (Mit 1 Textfigur.) 657

Seite

E. Nickel, Über graphochemisches Rechnen. Teil VI. (Mit 1 Textfigur) . . 663

G. Bakker, Zur Theorie der Flüssigkeiten und Gase 670

Referate: 66. C. E. Linebarger: Die Löslichkeit des Triphenylmethans in Benzol. — 67. C. E. Linebarger: Die Hydrate des Mangansulfats. — 68. Ch. Ed. Guillaume: Über die Bestimmung der Korrektion für den herausragenden Faden mittels eines Hilfsrohres. — 69. F. Streintz: Beiträge zur Theorie des Sekundärelementes. — 70. A. Claus: Zur Kenntnis des Papaverinäthylbromids. — 71. R. Tsuruta: Über die Verdampfungswärme flüssigen Chlorwasserstoffs. — 72. Miss A. G. Earp: Bemerkung über die Wirkung des Ersatzes von Sauerstoff durch Schwefel auf den Siede- und Schmelzpunkt von Verbindungen. — 73. H. A. Rowland: Eine neue Tafel von Normalwellenlängen. — 74. C. Lea: Über die Natur gewisser Lösungen und ein neues Mittel, sie zu untersuchen. — 75. R. Mollier: Das Wärmediagramm (Entropie-Temperaturdiagramm). — 76. W. Meyerhoffer: Über eine Regel bezüglich der Zahl der gesättigten Lösungen bei Doppelsalzsystemen. — 77. J. W. Brühl: Die Spektrochemie des Stickstoffs. — 78. Joji Sakurai: Bestimmung der Temperatur des Dampfes aus einer siedenden Salzlösung. — 79. Joji Sakurai: Abänderung der Beckmannschen Siedemethode zur Bestimmung des Molekulargewichts gelöster Stoffe. — 80. K. Ireda: Ein einfacher Versuch zur chemischen Kinetik. — 81. G. H. Zahn: Über die Vorgänge an der Übergangsstelle eines elektrischen Stromes zwischen verschieden konzentrierten Lösungen. — 82. F. Richarz: Über das Gesetz von Dulong und Petit. — 83. Ch. Trapesonzjanz: Über die Molekularrefraktion Stickstoff enthaltender Substanzen (Aldoxime und Ketoxime). — 84. M. Traube: Über die bei der freiwilligen Oxydation des Zinks entstehenden Wasserstoffsuperoxydmengen und über Verbrennungen durch Sauerstoff überhaupt. — 85. M. Traube: Über die Konstitution des Wasserstoffhyperoxyds und Ozons. — 86. C. Liebermann: Zur Theorie der Beizfärbungen. — 87. R. Zsigmondy: Über die Diathermanität wässeriger Eisenoxydulsalzlösungen. — 88. L. Zehnder: Herzsche Versuche in objektiver Darstellung und der Hochspannungsakkumulator. — 89. C. Liebermann und A. Hartmann: Über die optisch aktiven Zimtsäuredibromide. — 90. C. Liebermann und H. Finkenbeiner: Über optisch aktives Zimtsäuredichlorid. — 91. P. Duhem: Über die Erscheinungen der scheinbaren Verflüchtigung. — 92. G. Bodländer: Versuche über Suspensionen. — 93. L. Meyer: Über den Vortrag der anorganischen Chemie nach dem natürlichen System der Elemente. — 94. Loth. Meyer: Ein kleines Laboratoriums-Lufthermometer. — 95. E. Haase: Einige Schmelzpunktsbestimmungen. — 96. A. S. Parizek und O. Sulc: Über einige Anwendungen des Raoultschen Gesetzes bei dem Siedepunkt der Lösungen. — 97. P. Duhem: Das thermodynamische Potential und der hydrostatische Druck. — 98. G. Magnanini und P. Bentivoglio: Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen von Salzen organischer Säuren bei Gegenwart von Borsäure. — 99. K. Kahle: Beiträge zur Kenntnis der elektromotorischen Kraft des Clarkschen Normalelementes. — 100. H. Traube: Über die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes im geschmolzenen und im krystallisierten Matikokampfer. — 101. V. Goldschmidt: Goniometer mit zwei Kreisen; E. v. Feodorow: Universal(Theodolit-)Methode in der Mineralogie und Petrographie 679

Heft 6.

Ausgegeben am 22. Dezember 1893.

K. Auwers, Über kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol. (Mit 5 Textfiguren) 689

A. Binz, Über das optische Drehungsvermögen homologer und isomerer Terpenderivate 723

J. J. van Laar, Über die Dissociationskonstante des Wassers und der Cyanwasserstoffsäure 742

J. C. Cain, Über die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Äthylalkohol. (Mit 5 Textfiguren) 751

Seite

Mitteilungen des physikalisch-chemischen Instituts des Prof. Nasini an der Universität zu Padua. II. 762

***F. Kohlrausch*, Über Lösungen von Natrium-Silikaten; insbesondere auch über einen Einfluss der Zeit auf deren Konstitution. (Mit 3 Textfiguren).** . . 773

Referate: 102. H. Vater: Über den Einfluss der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumkarbonats. Teil I. — 103. V. H. Veley: Die Trägheit des Ätzkalks. — 104. W. Wien: Die obere Grenze der Wellenlängen, welche in der Wärmestrahlung fester Körper vorkommen können; Folgerungen aus dem zweiten Hauptsatze der Wärmetheorie. — 105. D. Konowalow: Über die Eigenschaften der Lösungen, welche Amine mit Säuren bilden. — 106. O. Wiener: Darstellung gekrümmter Lichtstrahlen und Verwertung derselben zur Untersuchung der Diffusion und Wärmeleitung. — 107. T. E. Thorpe: Rede zu Kopps Gedächtnis. Das Lebenswerk von Hermann Kopp. — 108. A. Fick: Noch einige Bemerkungen zu Engelmanns Schrift über den Ursprung der Muskelkraft. — Th. W. Engelmann: Über einige gegen meine Ansicht vom Ursprung der Muskelkraft erhobenen Bedenken. — 109. W. A. Shenstone u. M. Priest: Studien über die Bildung des Ozons aus Sauerstoff. — 110. Magnanini u. Bentivoglio: Bemerkung über die Absorptionsspektra der Lösungen einiger Chromoxalate der blauen Reihe. — 111. W. Ramsay u. J. Shields: Der Siedepunkt des flüssigen Stickoxyduls bei Atmosphärendruck und sein Schmelzpunkt. — 112. J. Hausser u. P. Th. Müller: Untersuchungen über die Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazoverbindungen. — 113. C. E. Linebarger: Über die Existenz von Doppelsalzen in Lösung. — 114. P. Frankland u. J. Mac Gregor: Ester der aktiven und inaktiven Glycerinsäure. — 115. S. Kipping u. J. Pope: Studien über Terpene und ähnliche Verbindungen. Die Sulfonderivate des Kampfers. — 116. J. M. Eder u. E. Valenta: Über das Emissionsspektrum des Kohlenstoffs und Siliciums. — 117. W. H. Perkin: Die magnetische Drehung und das Brechungsvermögen des Äthylenoxyds. — 118. J. Landauer: Die ersten Anfänge der Lötrohranalyse. — 119. A. Noyes u. A. Clement: Über die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols in Schwefelsäurelösung. — 120. F. St. Kipping: Bemerkung über die Schmelzpunkte von Verbindungen ähnlicher Konstitution. — 121. L. Gattermann: Über die elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper. — 122. Mejer Wildermann: Die nichtelektrolytische Dissociation in Lösungen. — 123. L. Marchlewski: Die relative Diffusionsgeschwindigkeit der Rechts- und Linksweinsäuremolekeln. — 124. K. B. Hofmann: Über das spezifische Gewicht des Titans. — 125. Br. Pawlewski: Zur Theorie der Lösungen. — 126. O. Brunck: Über Ozonbildung bei höheren Temperaturen. — 127. B. Tollens: Über die Ursache der Birotation des Traubenzuckers. — 128. A. Reychler: Über die Natur der Lösungen . 792

Bücherschau: L. Fletcher: Die optische Indicatrix, deutsch von H. Ambronn u. W. König. — Dr. Bruno Hecht: Anleitung zur Krystallberechnung. — Dr. Alex. Sprauł: Anleitung zum massanalytischen Arbeiten im Fabrik-Laboratorium. — Max Planck: Grundriss der allgemeinen Thermochemie. — M. Berthelot: Praktische Anleitung zur Ausführung thermomechanischer Messungen. Übersetzung von G. Siebert. — Annalen der Physik und Chemie, begründet und fortgeführt durch F. A. C. Gren, L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff. Neue Folge, herausgegeben von G. und E. Wiedemann, — Dr. C. A. Bischoff: Handbuch der Stereochemie. I. Teil. Unter Mitwirkung von Dr. P. Walden herausgegeben 800

Autoren-Register zum XI. u. XII. Band 804

Sach-Register zum XI. u. XII. Band 815

Berichtigung 824

Untersuchungen über etwaige Anderungen des Gesamtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper.

Von

H. Landolt.

Bekanntlich gilt die alte Proutsche Hypothese, nach welcher die Atomgewichte aller Elemente ganze Vielfache desjenigen des Wasserstoffs sein sollen, durch die Arbeiten von Stas und Marignac, sowie durch manche neuere Atomgewichtsbestimmungen als vollständig widerlegt. Die Abweichungen von den nächstliegenden ganzen Zahlen sind oft sehr gross, wie bei Chlor (35·364), Brom (79·763), Jod (126·557), Silber (107·668), Platin (194·34), bei andern Elementen wie Lithium (7·012), Kohlenstoff (11·973), Stickstoff (14·006), Natrium (22·995), Schwefel (31·983), Kalium (39·038) dagegen nur klein, aber selbst in den letztern Fällen übersteigen die Differenzen stets die Versuchsfehler, indem letztere höchstens ± 0·004 betragen.

Dass somit die durch Analyse oder Synthese ermittelten Werte für die Atomgewichte stets mit Dezimalen behaftet sind, zu deren Streichung man nicht berechtigt ist, steht unzweifelhaft fest, aber es lässt sich die Frage aufwerfen, ob nicht Ursachen vorhanden sein könnten, welche die Abweichungen von ganzen Zahlen hervorbringen. Dieser Gedanke wurde schon im Jahre 1865 von Marignac[1]) ausgesprochen, und zwar hält letzterer es nicht für unmöglich, „dass man Prouts Gesetz neben die Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac stellen und die Existenz einer wesentlichen Ursache anerkennen könne, auf Grund deren alle Atomgewichte einfache Verhältnisse zeigen müssten, sowie ferner sekundärer Ursachen, welche leichte Störungen in diese Verhältnisse bringen."

Eine Vermutung über die mögliche Art solcher störender Einflüsse ist ebenfalls bereits geäussert worden. Dieselbe stammt von Lothar Meyer[2]), welcher in seinen „Modernen Theorien der Chemie" sagt: „Es

[1]) Lieb. Ann. Suppl. Bd. IV, 206.

[2]) 2. Aufl. (1872) S. 293; 5. Aufl. (1884) S. 135.

ist wohl denkbar, dass die Atome aller oder vieler Elemente doch der Hauptsache nach aus kleineren Elementarteilchen einer einzigen Urmaterie, vielleicht des Wasserstoffes, bestehen, dass aber ihre Gewichte darum nicht als genaue Vielfache voneinander erscheinen, weil ausser den Teilchen dieser Urmaterie etwa noch grössere oder geringere Mengen der vielleicht nicht ganz gewichtlosen den Weltraum erfüllenden Materie, welche wir als Lichtäther zu bezeichnen pflegen, in die Zusammensetzung der Atome eingehen. Es ist das eine Hypothese, die nicht unzulässig erscheint und, obwohl sie zur Zeit weder erwiesen noch widerlegt werden kann, doch in weiterer Ausführung vielleicht zukünftig lohnende Früchte zu tragen vermag, wenn sich auch für den Augenblick die Gewinnung solcher noch nicht erwarten lässt."

Anstatt eine chemische Bindung des Äthers anzunehmen, hat man sich auch vorgestellt, dass die Atome von einer Schicht äusserst stark verdichtetem und dadurch wägbarem Äther umgeben seien. Diese Ansicht ist namentlich von dem Botaniker C. v. Nägeli in seiner Schrift[1]): „Kräfte und Gestaltungen im molekularen Gebiet" entwickelt worden. Die Urmaterie soll aus kleinsten Teilchen, sogenannten Ameren, bestehen, welche sich zu Gruppen von wesentlich verschiedener Grössenordnung zusammenballen. Anhäufungen einer ungeheuren, Billionen betragenden Zahl von Ameren bilden die Atome der chemischen Elemente. Agglomerationen von weit geringerer Dichtigkeit erscheinen als sogenannter Schweräther oder wägbarer Äther, welcher die Atome als Hülle umgiebt. Dieser geht in weiterer Entfernung von den Atomen über in den noch dünnern sogenannten Zwischenhülläther, der auch die Moleküle des Körpers umgiebt und den Durchgang des Lichtes vermittelt[2]). Gruppen von wenigen Ameren oder vielleicht auch die letztern allein sind endlich der Leichtäther, welcher mit dem freien Lichtäther oder Weltäther identisch ist. — Macht man nun auf Grund dieser

[1]) Zuerst erschienen als Anhang zu C. v. Nägelis Mechanisch-physiologische Theorie der Abstammungslehre. 1884.

[2]) An die Wägbarkeit des in einem Körper vorkommenden, der Lichtschwingungen fähigen Äthers ist nicht zu denken. Seine Dichte D lässt sich bekanntlich aus der zuerst von Fresnel aufgestellten Beziehung $D = n^2 d$ ableiten, wobei n der Brechungsindex der Substanz und d die Dichtigkeit des Äthers im freien Raum bedeutet. Für letztere kann nach L. Grätz (Wied. Ann. **25**, 165) angenähert der Wert 10^{-17}, bezogen auf Wasser $= 1$, genommen werden. Hiernach berechnet sich z. B. für Schwefelkohlenstoff mit dem mittleren Brechungsexponent $n = 1{\cdot}628$ und dem spezifischen Gewicht 1·263, dass der in einer Million Kubikmeter dieser Flüssigkeit befindliche Äther 0·0266 mg wiegt, oder dass 50000 Millionen Kilogramme Schwefelkohlenstoff 1·3 mg Äther enthalten.

Nägelischen Anschauungen die zulässige Annahme, dass die Schwerätherhüllen der verschiedenen chemischen Atome ungleich dicht sein werden, so muss, wenn in dem Molekül einer Verbindung ein Element sich durch ein anderes ersetzt, an der eintretenden Gewichtsänderung auch die veränderte Menge des wägbaren Äthers Anteil haben. Somit könnte der Fall eintreten, dass bei sehr genauer Wägung das Gesamtgewicht zweier Körper vor und nach ihrer chemischen Umsetzung nicht völlig gleich gefunden wird, indem eine gewisse Menge ponderablen Äthers aus- oder eingetreten ist. Das Gleiche wäre möglich, wenn der Äther von den Atomen chemisch aufgenommen würde.

Eine andere Vermutung, welche sich aufstellen liesse, wenn in der That solche Gewichtsdifferenzen nachweisbar wären, ist die, dass die Schwere nicht auf alle Substanzen mit völlig gleicher Intensität wirkt. Wie schon Bessel 1833 bemerkt hat, kann diese Frage nicht absolut sicher entschieden werden, sondern nur mit einer Genauigkeit, welche von der zeitweiligen Präzision der Instrumente und Beobachtungsmethoden abhängt. Die mit verschiedenen Metallen sowie Mineralien angestellten Pendelversuche Bessels[1]) hatten ergeben, dass der fragliche Unterschied kleiner sein muss als $^1/_{60\,000}$ der gemessenen Grösse (Länge des Sekundenpendels). Durch neuere von R. v. Eötvös[2]) mit Torsionswagen angestellte Versuche ist diese Grenze indes viel weiter hinausgerückt worden. Dieselben zeigten, dass, wenn überhaupt eine Differenz in der Schwere der Körper von gleicher Masse aber verschiedener Substanz vorhanden ist, diese zwischen Luft und Messing weniger als $^1/_{100\,000}$, und hinsichtlich Messing, Glas, Antimonit und Korkholz weniger als $^1/_{20\,000\,000}$ beträgt. Auf das Gewicht eines Kilogrammes bezogen, würde die erste Zahl dem Unterschiede von 10 mg, die zweite einem solchen von 0·05 mg entsprechen.

Greift man zur gewöhnlichen Wage und stellt Versuche in der Weise an, dass man Substanzen, welche in einem hermetisch geschlossenen Gefässe sich befinden, chemisch umwandelt, so müsste eine dabei beobachtete Gewichtsänderung von einer verschiedenen Wirkung der Schwere herrühren, wenn die Annahme gemacht wird, dass die Gesamtmasse der Stoffe vollständig gleich geblieben sei. Setzt man anderseits voraus, die Gravitation wirke auf alle Körper absolut übereinstimmend, so müsste der Gewichtsunterschied davon herrühren, dass die Masse zu-

[1]) Versuche über die Kraft, mit welcher die Erde Körper von verschiedener Beschaffenheit anzieht. — Schumachers astronomische Nachr. **10,** 97. 1833.

[2]) Über die Anziehung der Erde auf verschiedene Substanzen. Mathem. und naturwissensch. Berichte aus Ungarn. **8,** 65. 1891.

oder abgenommen hat. Dies liesse sich nur denken, wenn die oben erwähnte Vorstellung von der Existenz eines wägbaren Äthers adoptiert wird, und man annimmt, derselbe könne durch die Wandung des Gefässes ein- oder austreten. Die letztere Erklärungsweise würde in den Fällen die wahrscheinlichere sein, wo die Versuche ergeben sollten, dass die Änderung des Gewichts mehr beträgt, als nach den genannten Erfahrungen einer etwaigen Verschiedenheit in dem Einfluss der Schwere entsprechen kann.

Genaue experimentelle Prüfungen der Frage, wie nahe das Gewicht einer chemischen Verbindung mit der Summe der Gewichte ihrer Bestandteile übereinstimmt, sind bereits von J. S. Stas und in neuester Zeit von D. Kreichgauer ausgeführt worden. Bei der direkten Synthese des Jodsilbers hatte Stas[1]) bekanntlich stets einige Milligramme dieses Körpers weniger erhalten als der Summe des abgewogenen Silbers und Jods entsprach, und zwar betrug der Verlust $^1/_{20\,000}$ bis $^1/_{72\,000}$ der Gesamtmasse, im Mittel aus fünf Versuchen $^1/_{40\,000}$. Dasselbe zeigte sich bei den Synthesen des Bromsilbers[2]). Die Differenzen konnten indes sehr wahrscheinlich Folge der angewandten komplizierten Operationen sein, indem das Silber in Silbersulfat, das Jod in Jodwasserstoffsäure übergeführt und der nach dem Vermischen der Lösungen entstandene Niederschlag von Jodsilber durch Dekantation mit Wasser ausgewaschen wurde. Zwei weitere Versuche, welche Stas[3]) über die Zersetzung des Silberjodates in Jodsilber und Sauerstoff angestellt hatte, wobei der letztere von einer gewogenen Menge erhitzten Kupfers aufgenommen wurde, lieferten folgende Zahlen:

Angewandtes Silberjodat	Erhalten Jodsilber + Sauerstoff	Differenz
98·2681 g	98·2695	+ 1·4 mg = $^1/_{70\,000}$
156·7859	156·7839	− 2·0 = $^1/_{78\,000}$

Hier sind die Abweichungen noch kleiner als die bei den Synthesen des Jodsilbers beobachteten; ausserdem ist die eine positiv, die andere negativ.

Mit Ausschluss aller durch chemische Operationen verursachten Fehler, nämlich unter Anwendung zugeschmolzener Glasgefässe, in denen zwei Substanzen erst getrennt und sodann nach ihrer chemischen Vereinigung gewogen wurden, sind die Versuche angestellt, welche Dr.

[1]) Nouv. Recherches sur les lois des proportions chimiques. 1865. S. 152. Übersetzung von Aronstein S. 152.

[2]) Nouv. Rech. S. 171. — Aronstein S. 170.

[3]) Nouv. Rech. S. 189 u. 190. — Aronstein S. 196 u. 197.

Kreichgauer[1]) im Jahre 1891 veröffentlicht hat. Er wandte für jeden derselben zwei gleich beschickte Gefässe *A* und *B* an, deren Volumdifferenz zur Berechnung des Gewichtes der verdrängten Luft bestimmt worden war, und ermittelte den nur wenige Milligramme betragenden Gewichtsunterschied nach den Methoden der Präzisionswägung. Die Versuche, bei welchen Quecksilber mit Brom oder Jod verbunden wurde, lieferten nach den mitgeteilten kurzen Angaben folgende Resultate:

I. Quecksilber und Brom (etwa 160 g).

Vor der Vereinigung	Nach der Vereinigung	
	in Gefäss *A*	in Gefäss *B*
A − *B*	*A* − *B*	*A* − *B*
9·313 mg	9·303 mg	9·346 mg
322	324	318
295	Mittel 9·313 mg	336
Mittel 9·310 mg		343
	9·352 mg	Mittel 9·336 mg
	341	
	346	
	338	
	Mittel 9·344 mg	

II. Quecksilber und Jod (etwa 170 g).

Vor der Vereinigung		Nach der Vereinigung im Gefäss *B*
A − *B*		*A* − *B*
1·477 mg		1·466 mg
464		475
468		462
Mittel 1·470	Nach dem Erwärmen von *B* auf 100°	455
		470
	B abermals auf 100° erwärmt:	473
	Nach Abwischen beider Gefässe mit einem trocknen Tuch	470
		Mittel 1·467 mg

Kreichgauer zieht aus diesen Versuchen, zu welchen noch ein mit Natriumacetat (flüssig als übersättigte Lösung und erstarrt) angestellter hinzukommt, den Schluss, „dass bei den verwendeten Körpern eine Änderung durch die Anziehung der Erde infolge chemischer Kräfte unterhalb $^1/_{20\,000\,000}$ der ganzen Anziehung bleiben müsste."

[1]) Einige Versuche über die Schwere. Verh. der physik. Gesellsch. zu Berlin. Sitzung vom 23. Jan. 1891. Jahrg. **10**, No. 2, S. 13.

Veranlasst durch die oben dargelegten Verhältnisse hatte ich vor drei Jahren begonnen, mich ebenfalls mit der Prüfung der fraglichen Gewichtsänderungen zu beschäftigen, und zwar in erster Linie um zu entscheiden, ob, wenn solche sich überhaupt feststellen lassen, sie von einer derartigen Grösse sind, dass dadurch eine wesentliche Beeinflussung der Atomgewichte stattfindet. Es musste, wenn möglich, mit Bestimmtheit festgestellt werden, ob die Chemiker wirklich mit einem wägbaren Äther zu rechnen haben oder nicht. Die Versuche von Stas, welche zu jener Zeit allein vorlagen, gaben noch keine genügende Auskunft; es ging aus denselben nur hervor, dass man sich auf die Bestimmung sehr kleiner Gewichtsdifferenzen gefasst machen musste und ferner sichere Resultate nur zu erwarten sind, wenn man die chemischen Umsetzungen in zugeschmolzenen Glasgefässen vornimmt. Inzwischen erschienen die Untersuchungen Kreichgauers, welche bereits auf diese Weise ausgeführt waren; aber dieselben konnten mich nicht hindern, die begonnene Arbeit fortzusetzen, da ich wesentlich andere Reaktionen, und zwar auf nassem Wege verlaufende, in Anwendung zog. Dagegen war ich infolge der vielfachen Schwierigkeiten, welche sowohl bei der Herstellung der Apparate als auch bei den Wägungen auftraten, und deren Überwindung ein grosses Mass von Geduld in Anspruch nahm, mehrmals auf dem Punkte, die ganze Untersuchung fallen zu lassen. Indessen drängte der Reiz der Sache, sowie der Umstand, dass die anfänglich erhaltenen Resultate einen bestimmten Sinn zu haben schienen, immer wieder zur Weiterführung, trotz des Bewusstseins, ein wahrscheinlich unerreichbares Ziel zu erstreben.

Die Reaktionen, welche ich der Prüfung unterworfen habe, sind folgende:

1. Umsatz von Silbersulfat und Ferrosulfat in Silber und Ferrisulfat. Es wurde schwefelsaures Silber und nicht salpetersaures aus dem Grunde angewandt, weil Stas das erstere zu Atomgewichtsbestimmungen des Silbers benutzt hatte, und es sich darum handelte, eine etwa gefundene Gewichtsänderung zur Korrektion dieser Analysen zu verwenden.

2. Umsetzung von Jodsäure und Jodwasserstoff in Jod und Wasser.

3. Überführung von Jod in Jodwasserstoff mit Hilfe von Natriumsulfit.

Diese beiden letzteren Reaktionen stehen annähernd in umgekehrtem Verhältnisse zu einander, insofern bei der einen sich Jod in festem Zustande abscheidet, bei der andern dagegen verschwindet. Man konnte

daher erwarten, dass die Gewichtsänderungen im entgegengesetzten Sinne auftreten werden.

4. Umsetzung von Chloralhydrat und Ätzkali in Chloroform und Kaliumformiat.

Hält man an der Vorstellung des wägbaren Äthers fest, so muss, wenn bei diesen Reaktionen eine Zu- oder Abnahme des Gewichtes eintritt, diese davon herrühren, dass die zwei neu gebildeten Substanzen einen andern Äthergehalt besitzen als die beiden ursprünglichen. Bleibt das Gewicht unverändert, so könnte dies allerdings davon herrühren, dass bei dem chemischen Umsatz nur eine andere Verteilung des Äthers stattfindet, und die Summe desselben in den vor und nach der Reaktion vorhandenen Körpern die gleiche bleibt. Bei der grossen Verschiedenheit der betreffenden Substanzen ist jedoch dieser Fall wenig wahrscheinlich.

Angewandte Methoden.

Zur Aufnahme der Substanzen dienten ∩förmige Glasgefässe, deren beide vertikale unten geschlossene Schenkel 18 cm lang und 5 cm weit waren, während das obere gekrümmte Verbindungsstück nur einen Durchmesser von etwa 2 cm besass. In das letztere mündeten beiderseits kurze offene Röhren, welche zum Einfüllen dienten und nachher zugeschmolzen wurden. Bevor die teils aus Thüringer teils Jenaer Natronglas geblasenen Apparate in Gebrauch kamen, wurden sie behufs Verminderung des Alkaligehaltes der äussern Glasoberfläche erst mehrere Tage in verdünnte Schwefelsäure gelegt und sodann in Wasser acht Stunden lang auf 80—100° erhitzt. Für jeden Versuch wählte man zwei Apparate von nahe übereinstimmender Grösse aus und beschickte dieselben in möglichst gleicher Weise mit den abgewogenen Mengen der Reaktionssubstanzen, sowie den zur Lösung nötigen Wassermengen, wodurch die Schenkel sich zu etwa $^3/_4$ anfüllten. Nachdem die beiden seitlichen Röhrchen abgeschmolzen worden waren, handelte es sich darum, das äussere Volum der zwei Apparate gleich zu machen, um bei den Wägungen die Korrektion für die verdrängte Luft umgehen zu können. Hierfür wurde durch hydrostatische Wägung der Volumunterschied beider Gefässe bestimmt, und zu dem kleinern sowie leichtern aus einer Glasröhre ein im Innern beschwerter Zusatzkörper angefertigt, den man mittelst Platindraht befestigte. Diesen Körper verbesserte man so lange, bis der Unterschied im Volum der beiden Apparate weniger als 0·05 ccm und die Gewichtsdifferenz einige Milli-

gramme betrug. Schliesslich werden die Gefässe mehrere Tage im luftverdünnten Raum neben Phosphorsäureanhydrid stehen gelassen.

Es folgte nun mittelst Präzisionswägungen die genaue Bestimmung des Gewichtsunterschiedes der beiden Apparate A und B, erstens in ursprünglichem Zustande, zweitens nach Vornahme der Reaktion in A und drittens nach derjenigen in B. Fand zwischen den Wägungen I und II eine Abnahme der Gewichtsdifferenz $A - B$ statt, so musste zwischen II und III eine Zunahme eintreten und am Schlusse wieder der anfängliche Unterschied vorhanden sein; jeder Versuch war somit ein doppelter. Zur Ausführung der Reaktion wurde die Flüssigkeit aus dem einen Schenkel in den andern überfliessen gelassen, und zwar in kleinen Portionen, um jede stärkere Erwärmung als bis höchstens etwa 30° zu vermeiden. Da die glänzliche Vollendung der Reaktionen meist einige Tage in Anspruch nahm, so wurde der Apparat während dieser Zeit in einen dicht schliessenden Glaskasten eingesetzt, um ihn vor Staub zu schützen.

Zu den Wägungen habe ich folgende Instrumente angewandt:

1. Eine von P. Stückrath in Berlin verfertigte Präzisionswage erster Klasse mit Vorrichtung zur selbstthätigen Umwechselung der Belastungen sowie zum Niedersenken von Reitergewichten auf die Gehänge, und zwar im geschlossenen Gehäuse aus $1^1/_2$ m Entfernung. Spiegelablesung mit Glasskale und Fernrohr. Balkenlänge 30 cm. Tragfähigkeit $1^1/_2$ kg. Als Gehäuse diente anfänglich ein mit Messingdeckel versehener Glascylinder, später eine Glocke aus dickem vernickeltem Kupferblech, welche bloss eine kleine mit Glasplatte verschlossene Öffnung für den Durchgang des Lichtstrahles besass. Die hiermit erreichte gleichförmige Wärmeverteilung zeigte sich von wesentlichem Erfolg. Die über beiden Gehängen befindlichen Sätze Reitergewichte aus Aluminiumdraht bestanden aus fünf Stücken von nominell 10, $10^1/_2$, 11, 13, 17 mg, mittelst deren alle Kombinationen zwischen 0·5 und 21·5 mg, um 0·5 steigend, sich herstellen lassen. Der wahre Wert der Gewichte war bis auf einige Tausendstel Milligramm mit Hilfe einer Stückrathschen Spitzenwage bestimmt worden. Die Apparate, deren Gewicht sich auf 700 — 900 g belief, wurden auf vergoldete Messingstative gesetzt und mit diesen zusammen gewogen, wodurch die Belastung auf nahezu 1300 g stieg. Die Empfindlichkeit habe ich stets so eingestellt, dass 1 mg einen Ausschlag von 30 — 40 Skalenteilen gab, wobei die Schwingungsdauer etwa 1 Minute betrug. — Das Instrument war ursprünglich zu Wägungen im Vakuum konstruiert worden, jedoch gelang es nicht, die Ver-

dünnung genügend lange Zeit konstant zu erhalten, und ich habe daher stets in Luft gewogen.

2. Eine Wage von Mech. A. Rueprecht in Wien für 2 kg Belastung, successive Auslösung von Schalen, Gehänge und Balken aus $1^1/_2$ m Distanz und Spiegelablesung. Meist wurde indes auf die Weise beobachtet, dass man die Bewegung des Zeigers an der Skale mit dem Vertikalfaden eines Fernrohres verfolgte, welches durch eine Mikrometerschraube sich horizontal bewegen liess. Zur Regulierung der Schwingungen dienten zwei beim Ablesefernrohr liegende Gummibälle, von welchen enge Kautschukröhren zu Glasspitzen führten, die unter jeder Wageschale sich befanden, wodurch ein schwacher Luftstoss gegen die letztern hervorgebracht werden konnte. Empfindlichkeit bei 1 kg Belastung für 1 mg 3 Teilstriche, von welchen Zwanzigstel sich mit Sicherheit schätzen liessen. Dauer einer Schwingung 50 Sekunden. Der angewandte Gewichtssatz umfasste bloss vier aus Aluminiumdraht hergestellte Stücke von 4, $4^1/_2$, 5 und 7 mg, welche durch Auflegen auf beide Wageschalen alle Gewichte zwischen 0·5 und 9·5 mg, um $1^1/_2$ mg zunehmend, herstellen lassen. Die Wage zeigte bei wiederholter Auslösung ein ungemein gleichmässiges Absetzen des Balkens und der Gehänge. Behufs gleichförmiger Wärmeverteilung wurde das Gehäuse mit einem doppelwandigen Kasten aus Kupferblech überdeckt, dessen vordere Seite sich emporschieben liess. Beim Gebrauche dieser Wage mussten die beiden Apparate mittelst eines starken Platindrahtes an dem am Schalenbügel befindlichen Haken aufgehängt und bei geöffneten Thüren umgewechselt werden, was anfangs mit der Hand, später mit Hilfe einer besonders dazu konstruierten Zange geschah.

3. Eine Wage aus der Werkstatt von G. Westphal in Celle mit Auslösung von Balken und Schalen (aber nicht der Gehänge) aus $1^1/_2$ m Entfernung. Tragkraft 2 kg. Die Ablesung der Nadel sowie alle übrigen Manipulationen wurden genau wie bei der Rueprechtschen Wage vorgenommen. Das Instrument ist bloss bei einer einzigen Versuchsreihe benutzt worden.

Die Schneiden der zwei erstern Wagen wurden während des mehrjährigen Gebrauchs von Hrn. Stückrath mehrmals neu geschliffen.

Zur Bestimmung des Gewichtsunterschiedes der beiden Apparate A und B, von welchen A stets um einige Milligramme schwerer war als B, habe ich im wesentlichen das Gausssche Wägungsverfahren mit zweimaligem Umtausch der Belastungen und viermaliger Empfindlichkeitsbestimmung angewandt, unter Berücksichtigung der von G. Schwir-

kus[1]), B. Thiesen[2]) J. W. Marek[3]) und R. Weinstein[4]) gemachten Angaben. Die Wägungen wurden nach folgendem, die Bestimmung von acht Gleichgewichtslagen umfassendem Schema ausgeführt, mit Anwendung der rechts aufgelegten Milligrammgewichte P_r und p_r, von welchen P_r um $^1/_2$ oder 1 mg grösser war als p_r, und der links aufgelegten P_l und p_l, die sich durch den gleichen Betrag unterschieden.

Teilwägung	Links	Rechts	Gleichgewichtslage
Nr. 1	App. A	App. $B + P_r$	R_1
2	A	$B + p_r$	r_1
3	$B + p_l$	A	l_1
4	$B + P_l$	A	L_1
5	$B + P_l$	A	L_2
6	$B + p_l$	A	l_2
7	A	$B + p_r$	r_2
8	A	$B + P_r$	R_2

Aus den Mittelwerten:

$$\frac{R_1 + R_2}{2} = R, \quad \frac{r_1 + r_2}{2} = r, \quad \frac{l_1 + l_2}{2} = l, \quad \frac{L_1 + L_2}{2} = L$$

ergab sich der Gewichtsunterschied der Apparate:

$$A - B = \frac{1}{2}\left[p_r + p_l + (P_r - p_r + P_l - p_l)\,\frac{r - l}{(r - R) + (L - l)}\right].$$

Die Gleichgewichtslagen R_1 r_1 l_1 u. s. w. wurden durch Beobachtung von drei oder vier Umkehrpunkten l_1 l_2 l_3 l_4 nach den von M. Thiesen[5]) gegebenen Formeln:

$$\frac{1}{2}\left(\frac{l_1 + l_3}{2} + l_2\right)$$

bez.

$$\frac{1}{4}\left(\frac{l_1 + l_2 + l_3 + l_4}{2} + l_2 + l_3\right)$$

berechnet. Diese Bestimmungen sind stets durch zwei- bis fünfmalige Auslösung der Wage wiederholt und aus denselben das Mittel genommen worden.

---

[1]) Zeitschr. f. Instrumentenk. **1,** 84 und 124; **2,** 310; **4,** 261; **7,** 41, 82, 412.

[2]) Trav. et Mém. du Bureau internat. des poids et mesures. V. 1886. Abt. II, 1—40. Zeitschr. f. Instrumentenk. **2,** 358. **3,** 81.

[3]) Trav. Mém. Bur. intern. **1,** $D_1 - D_{94}$. 1881; **2,** $D_1 - D_{82}$. 1883; **3,** D_{5-139}. 1884.

[4]) Handb. der phys. Massbestimmungen II, 422—427.

[5]) Trav. Mém. Bur. intern. **5,** Abt. II, 25.

Als Beispiel gebe ich nachstehend eine vollständige mit Hilfe des Stückrathschen Instrumentes ausgeführte Wägung. Die Rueprechtsche Wage gab ganz ähnliche Ablesungen.

Beginn der Wägung $2^h\,30'$. Temperatur 19·20°.
Schluss „ „ $4^h\,30'$. Temperatur 19·40°.

Der Nullpunkt der unbelasteten Wage liegt ungefähr bei dem Teilstriche 250.

Teil-Wäg. Nr.	Lage der Apparate Links	Lage der Apparate Rechts	Aufgelegte Reiter-Gewichte Links	Aufgelegte Reiter-Gewichte Rechts	Entsprechendes Gewicht	Beobachtete Umkehrpunkte bei 2 oder 3maliger Auslösung der Wage	Gleichgewichtslage	Mittel
1	A	B	10·5	17	6·5 mg korrigiert $6·508 = P_r$	264·0 — 226·3 — 260·8 272·1 — 221·0 — 267·2	244·35 245·31	$244·83 = R_1$
2	A	B	11	17	6 mg korrigiert $6·026 = p_r$	283·3 — 243·1 — 279·9 290·0 — 237·8 — 286·2 274·9 — 250·5 — 271·5	262·35 262·95 261·85	$262·38 = r_1$
3	B	A	11	—	11 mg korrigiert $10·985 = p_l$	280·2 — 233·0 — 275·7 278·8 — 233·3 — 274·9 282·6 — 232·1 — 278·4	255·48 255·08 256·30	$255·62 = l_1$
4	B	A	10·5 + 11	10	11·5 mg korrigiert $11·485 = P_l$	293·5 — 256·3 — 290·4 291·0 — 257·6 — 288·1	274·12 273·58	$273·85 = L_1$
5	B	A	Wie bei Nr. 4		Wie bei Nr. 4	296·2 — 252·2 — 292·9 294·7 — 254·7 — 291·6	273·38 273·92	$273·65 = L_2$
6	B	A	Wie bei Nr. 3		Wie bei Nr. 3	277·0 — 236·5 — 273·7 281·3 — 230·0 — 275·8 279·6 — 232·4 — 277·2	255·92 254·28 255·40	$255·20 = l_2$
7	A	B	Wie bei Nr. 2		Wie bei Nr. 2	277·6 — 248·0 — 274·5 282·2 — 243·7 — 278·0 284·3 — 240·7 — 280·2	262·03 261·90 261·47	$261·80 = r_2$
8	A	B	Wie bei Nr. 1		Wie bei Nr. 1	258·2 — 231·0 — 255·2 267·1 — 220·0 — 263·5	243·85 242·65	$243·25 = R_2$

$R = 244.04$ $\quad r = 262·09$ $\quad l = 255.41$ $\quad L = 273.75$
$P_r = 6·508$ $\quad p_r = 6·026$ $\quad p_l = 10·985$ $\quad P_l = 11.485$

$r - R = 18·04$ $\quad L - l = 18·34$ $\quad r - l = 6·68$
$P_r - p_r = 0·482$ $\quad P_l - p_l = 0·500$ $\quad p_r + p_l = 17·011$

$$A - B = \frac{1}{2}\left[17·011 + 0·982 \cdot \frac{6·68}{36·38}\right] = 8·596 \text{ mg}.$$

Fehlerquellen.

Diese konnten erstens durch die Glasgefässe verursacht sein und zwar infolge:

a. ungleichen Volums derselben. Da die Apparate bis auf einige Hundertstel Kubikzentimeter ausgeglichen waren, so betrug die durch die gewöhnlichen Schwankungen der Luftdichte (1 ccm Luft = 1·15 bis 1·25 mg) hervorgebrachte Verschiedenheit des Auftriebes höchstens etwa 0·005 mg. Demnach erschien es überflüssig, die betreffende Korrektion anzubringen. Die in der Folge bei Silbersulfat und Eisenvitriol (Versuch II) angegebenen Wägungen, welchen die zugehörige Luftdichtigkeit beigefügt ist, lassen in der That keinen bestimmten Zusammenhang zwischen den Schwankungen beider erkennen.

b. der Veränderlichkeit der äusseren Wasserschicht am Glase. Wie schon erwähnt, wurden die Apparate, deren Oberfläche etwa 350 qcm betrug, mit verdünnter Schwefelsäure sowie kochendem Wasser behandelt, um den Alkaligehalt der Aussenseite und damit deren wasseranziehende Wirkung zu vermindern[1]). Nach Versuchen von Ihmori[2]) beträgt die auf ausgekochtem Jenenser Glas pro Quadratzentimeter niedergeschlagene Wassermenge 0·35 — 0·68 Milliontel Gramm, bei 350 qcm Fläche würde dieselbe demnach 0.123 — 0·238 mg wägen. Dieses Gewicht kann sich ändern durch den Wechsel im Feuchtigkeitsgehalte der Luft, besonders aber möglicherweise dann, wenn in dem Gefässe die chemische Reaktion vorgenommen wird und dasselbe dadurch eine Erwärmung erlitten hat. Über diesen Punkt sind mehrere Versuche angestellt worden, und zwar in der Art, dass man entweder einen oder auch beide Apparate in einem Luftbade auf 30 — 45° erhitzte, und dann nach teils langsamer, teils rascher Abkühlung am nächsten Tage wog. Wie aus den später bei Jodsäure und Jodwasserstoff (Versuch III), sowie Jod und Natriumsulfit (Versuch I) angegebenen Wägungen ersichtlich ist, liess sich ein bestimmter Einfluss dieser Erwärmungen nicht erkennen. Da bei den Reaktionen die Temperatur der Apparate niemals über 30° stieg, so war von dieser Seite kein wesentlicher Fehler zu befürchten[3]).

c. Änderungen des Gewichtes der Apparate durch auf die Aussenseite geratene fremde Körper. Da die Gefässe behufs Ausführung der Reaktion aus der Wage genommen, angefasst, auch mit einem feinen leinenen Tuche abgewischt wurden, so war es nötig zu untersuchen, ob solche Manipulationen von Einfluss sein können. Der-

[1]) Siehe Warburg und Ihmori, Wied. Ann. **27**, 492.

[2]) Ihmori, Wied. Ann. **31**, 104.

[3]) Auch Kreichgauer hat, wie sich aus seinen früher mitgeteilten Wägungen ergiebt, keine wesentliche Gewichtsänderung beim Erhitzen der Glasgefässe beobachtet.

artige Prüfungen, von welchen einige bei Silbersulfat und Eisenvitriol (Versuch II) näher angegeben sind, haben nie bestimmte Wirkungen erkennen lassen. Nur einmal wurde als Ursache einer aufgetretenen Gewichtsvermehrung von 0·1 mg ein am Apparate hängendes, vom Staubpinsel stammendes Haar aufgefunden.

Was zweitens die Wägungsfehler betrifft, so waren dieselben durch folgende Ursachen bedingt:

a. ungleiche Temperatur der beiden Balkenarme. Um eine möglichst gleichförmige Wärmeverteilung an den Wagen zu bewirken, wurden dieselben, wie schon früher bemerkt, mit kupfernen Gehäusen umgeben und auch noch weitere Vorsichtsmassregeln getroffen. War der Raum nicht geheizt, so zeigten die in den Wagekasten hineinragenden Thermometer während der etwa $1^1/_2$ Stunden betragenden Dauer einer Wägung höchstens eine Temperatursteigerung von 0·3°, bei Heizung des Zimmers konnten dagegen Änderungen bis zu 1° eintreten. Gehen diese Ab- oder Zunahmen der Temperatur regelmässig von statten, so werden sie durch das Wägungsverfahren mit zweimaligem Umtausch der Belastungen kompensiert. Dies ist jedoch nicht mehr der Fall, wenn dieselben schwanken. Wenn man bedenkt, dass ein Temperaturunterschied der beiden Balkenarme von nur $^1/_{100}$° das Gewicht eines Kilogrammes um 0·18 mg ändert, so dürften die Differenzen zwischen den einzelnen Wägungen, welche meist einige Hundertstel Milligramme betragen, wohl zum grössten Teil von der genannten Ursache herrühren.

b. ungleiche Lage der Belastung auf den Wageschalen. Hierüber wurde bei der Stückrathschen Wage eine Prüfung derart angestellt, dass man bei einem Apparate die in beiden Schenkeln enthaltene Flüssigkeit zuerst gleich, sodann ungleich verteilte, ferner die Gefässe in um 180° gedrehten Stellungen auf das Schalenkreuz sich niedersenken liess. Die später bei Silbersulfat und Eisenvitriol (Versuch II) angeführten Wägungen zeigen, dass kein wesentlicher Einfluss sich bemerkbar machte. Ebenso wenig war dies der Fall bei der Rueprechtschen Wage, wo die Apparate in hängender Lage sich befanden.

c. Erschütterungen der Wage. Die beiden Gebäude (Laboratorium der landwirtschaftlichen Hochschule und II. chemisches Institut der Universität), in welchen die Versuche vorgenommen wurden, lagen ziemlich erschütterungsfrei, und ich hatte von dem betreffenden Übelstande nicht sehr oft zu leiden.

d. Störungen durch Elektrizität. Veranlasst durch eine von

Hennig[1]) gemachte Mitteilung habe ich stets die Wage sowie die Gefässe mittelst eines Elektroskops geprüft, wobei es jedoch nur zweimal vorkam, dass ein elektrischer Zustand der Glasapparate und zwar in starkem Grade aufgefunden wurde.

Während die bis dahin genannten Fehlerquellen sich alle leicht erkennen lassen, können aber, wie sich bei den zahlreichen Wägungen herausgestellt hat, noch solche viel gefährlicherer Art auftreten. Es ist mir bei der Ausführung von 32 Wägungsreihen fünfmal der Umstand vorgekommen, dass die Gewichtsdifferenz zwischen zwei Apparaten, welche längere Zeit nur um Hundertstel Milligramme geschwankt hatte, plötzlich um 0·1 selbst 0·2 mg sich änderte, und von diesem Tage an wieder konstant blieb, worauf später ein nochmaliger Sprung in der nämlichen Richtung erfolgen konnte. In einem Falle, wo dies eintrat, und zwar bei der Rueprechtschen Wage, liess sich die Ursache auffinden; sie bestand darin, dass die Mutter der Regulierungsschraube, welche zum Einstellen der Gleichgewichtslage auf den Nullpunkt der Skale dient, zu locker sass und bei stärkerem Erschüttern der Wage sich drehte. Bei zwei weitern mit dem Rueprechtschen, sowie zwei mit dem Stückrathschen Instrumente vorgenommenen Wägungsreihen, wo die Erscheinung sich ebenfalls gezeigt hatte, konnte der Grund nicht entdeckt werden. Möglicherweise lag derselbe in einer sprungweisen Verstellung der Pfannen der Gehänge gegen die Endschneiden. Ferner machte ich einmal die Beobachtung, dass bei einer mehrere Wochen hindurch fortgesetzten Wägungsreihe die Gewichtsdifferenz zweier Apparate täglich um einige Hundertstel Milligramme zunahm; hier lässt sich vermuten, dass in dem Glase des einen Gefässes entweder ein kleiner Sprung oder von einer Blase herrührender Kanal vorhanden war, durch welchen Flüssigkeit verdunstete. Ein Bild solcher gestörter Beobachtungsreihen, welche zu der Verwerfung des zum Teil schon im vorgeschrittenen Stadium befindlichen Versuchs sowie zu einer lange dauernden Untersuchung der Wage nötigten, ergiebt sich aus den umstehenden (S. 15) Zahlen:

Der Verlauf der Wägungsreihen, wenn dieselben ohne Störung von statten gingen, ist aus dem in der Folge mitgeteilten Beobachtungsmaterial zu ersehen. Immerhin wird in diese meist gut miteinander übereinstimmenden Zahlen durch die obigen Erfahrungen ein Gefühl der Unsicherheit gebracht, und es liess sich nicht verkennen, dass man bei der ganzen Untersuchung immerfort dicht an der Grenze des Leistungsvermögens der Instrumente stand.

[1]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde 5, 162.

Datum 1890	$A-B$	Datum 1891	$A-B$	Datum 1891	$A-B$	Datum 1892	$A-B$
	Vor d. Reakt.		Vor d. Reakt.		Vor d. Reakt.		Vor d. Reakt.
16. Mai	3·656 mg	4. Nov.	5·346 mg	3. Jan	6·057 mg	10. März	4·520 mg
18. „	639	5. „	323	5. „	031	12. „	555
21. „	640	6. „	310	6 „	080	13. „	542
22. „	442	7. „	349	7. „	089	14. „	573
23. „	476			8. „	076	16. „	602
25. „	476		Nach d. Reakt.	10. „	036	18. „	648
26. „	438	9. „	5·218 mg	11. „	221	19. „	653
29. „	455	11. „	236	12. „	262	20. „	672
		12. „	227	15. „	251	21. „	670
	Nach d. Reakt.	13. „	315			23. „	695
1. Juni	3·612 mg	14. „	332			24. „	701
2. „	650	16. „	334			28. „	759
3. „	500	17. „	434				
4. „	541	19. „	445				
		20. „	420				
		22. „	452				
Versuch mit HJO_3 und HJ		Versuch mit J und Na_2SO_3		Versuch mit J und Na_2SO_3		Versuch mit Chloroform u. Wasser	

Erste Reaktion.

Silbersulfat und Eisenvitriol.

$$Ag_2SO_4 + FeSO_4 = 2\,Ag + Fe_2(SO_4)_3.$$

Versuch I. (Oktober 1890.)

Apparate aus Thüringer Glas. Der eine Schenkel wurde beschickt mit 57·83 g Silbersulfat und 157·2 g Wasser, der andere mit 150 g fein krystallisiertem Eisenvitriol (theoretisch erforderliche Menge 103 g), 60 g Wasser und 5 g verdünnter Schwefelsäure. Die Reaktionsmasse bestand demnach stöchiometrisch berechnet:

vor der Umsetzung aus: 57·83 g Ag_2SO_4 und 56·39 g $FeSO_4$ = 114·22 g
nach „ „ „ 40·02 g Ag und 74·20 g $Fe_2(SO_4)_3$ = 114·22 g

Die wirklich abgeschiedene Menge Silber ergab sich am Schlusse des Versuches in dem einen Apparate zu 38·22 g, in dem andern zu 38·0 g statt 40·02 g, die Umsetzung war also nahezu vollständig verlaufen. Bekanntlich bleibt bei der Reduktion des Silbersulfates durch Eisenvitriol immer ein kleiner Teil des ersteren unzersetzt.

Die in die Apparate eingefüllte Gesamtmenge Wasser reichte wohl zur Lösung des Eisensalzes, jedoch nicht zu der des Silbersulfates hin, und es ging daher die Reduktion des letztern grösstenteils im festen Zustande vor sich. Infolgedessen nahm die vollständige Umsetzung stets mehrere Tage in Anspruch.

Das äussere Volum der fertigen Apparate (A mit Zusatzkörper) betrug nach den hydrostatischen Wägungen:

	App. A	App. B	Differenz
1. bestimmt bei 15·5°	917·04 ccm	917·01 ccm	0·03 ccm
2. „ „ 17·0°	917·09 „	917·04 „	0·05 „
		Mittel	0·04 ccm

Gewicht jedes Apparates: 922·36 g. A um etwa 1 mg schwerer als B.

Die Wägungen waren mittelst der Rueprechtschen Wage unter sehr abweichenden Temperaturverhältnissen (Zimmer teils geheizt, teils kalt) vorgenommen worden.

Zweimalige Umwechselung der Belastungen:

Vor der Reaktion				Nach der Reaktion in Apparat A				Nach der Reaktion in Apparat B			
Wäg. Nr.	Datum 1890	Temp.	$A-B$	Wäg. Nr.	Datum 1890	Temp.	$A-B$	Wäg. Nr.	Datum 1890	Temp.	$A-B$
1	7. Okt.	17·0°	1·216 mg	6	20. Okt.	19·7°	1·052 mg	10	29. Okt.	20·5°	1·127 mg
2	9. „	14·9	212	7	21. „	18·0	0·990	11	31. „	16·7	194
3	10. „	17·4	181	8	22. „	22·8	1·038	12	1. Nov.	15·0	214
4	17. „	16·1	200	9	25. „	16·6	1·047	13	3. „	14·0	125
5	18. „	19·0	186					14	6. „	12·7	183
								15	7. „	12·9	132
	Mittel		1·199 mg				1·032 mg				1·163 mg
	Wahrsch. Fehler des Mittels .		± 0·005				± 0·009				± 0·011
	Grösste Differenz zwischen zwei Wägungen . .		0·035				0·062				0·087

Hiernach hat man:

Reaktion in Apparat A.

Vor der Reaktion: $A = 922{\cdot}36\,\text{g} + 1{\cdot}199\,\text{mg}$
Nach „ „ : $A = 922{\cdot}36\,\text{g} + 1{\cdot}032\,\text{mg}$
Gewichtsabnahme $0{\cdot}167\,\text{mg} \pm 0{\cdot}014$

Gewichtsabnahme der Reaktionsmasse (114·22) g um $^1/_{680\,000}$
„ des Apparates (922·36) g „ $^1/_{5\,500\,000}$

Reaktion in Apparat B.

Vor der Reaktion: $B = A - 1{\cdot}032\,\text{mg}$
Nach „ „ : $B = A - 1{\cdot}161\,\text{mg}$
Gewichtsabnahme $0{\cdot}131\,\text{mg} \pm 0{\cdot}020$

Gewichtsabnahme der Reaktionsmasse (114·22 g) $^1/_{870\,000}$
„ des Apparates (922·36 g) $^1/_{7\,000\,000}$

Versuch II.

Apparate aus Jenaer Glas, gefüllt Juni 1891. Die Beschickung des einen Schenkels bestand aus 86·75 g Silbersulfat und 238·25 g Wasser, die des andern aus 200 g Eisenvitriol (theoretische Menge 154 g, enthaltend 84·59 g $FeSO_4$) und 125 g mit etwas Schwefelsäure versetztem Wasser. Somit enthielt die Reaktionsmasse:

Vor der Umsetzung: 86·75 g Ag_2SO_4 + 84·59 g $FeSO_4$ = 171·34 g
Nach „ „ 60·03 g Ag + 111·31 g $Fe_2(SO_4)_3$ = 171·34 g.

Der Volumunterschied der fertigen Apparate (B mit Zusatzkörper) wurde vor- und nach Ausführung der Versuche bestimmt. Aus den in Wasser von verschiedener Temperatur vorgenommenen Wägungen ergab sich:

	App. A	App. B	Differenz	Mittel
Am Anfang:	868·30 ccm	868·26 ccm	0·04	0·04 ccm
	868·39 „	868·35 „	0·04	
Am Schlusse:	868·26 „	868·20 „	0·06	0·05 „
	868·29 „	868·26 „	0·03	
	868·31 „	868·25 „	0·06	

Das Gewicht jedes Apparates betrug 927·30 g. A war um etwa 8 mg schwerer als B.

Der erste Teil des Versuches missglückte, indem nach Vornahme der Reaktion in Apparat A der letztere eine stetig zunehmende Gewichtsverminderung zeigte, als deren Ursache ein kleiner Sprung an einer der zugeschmolzenen Glasspitzen erkannt wurde. Durch denselben waren binnen einigen Tagen mehrere Milligramme Wasser entwichen.

Nach abermaligem Zuschmelzen der Spitze wurde der zweite Teil des Versuches mit Ausführung der Reaktion in Apparat B mit Hilfe der Stückrathschen Wage ausgeführt. Bei den Wägungen bestimmte man zugleich die jeweilige Dichtigkeit der Luft, um zu prüfen, ob deren Veränderlichkeit einen Einfluss ausübt. Wie aus den Zahlen ersichtlich, ist ein solcher nicht mit Bestimmtheit zu erkennen, ebensowenig eine Wirkung der wechselnden Temperatur.

Die Wägungen wurden zugleich benutzt, um zu prüfen, ob die Apparate Gewichtsveränderungen erkennen liessen, wenn dieselben, wie es behufs Ausführung der Reaktion nötig war, aus der Wage genommen, wiederholt angefasst, leicht mit einem Leintuche abgewischt und in verschiedenen Lagen wieder in die Wage eingesetzt wurden. Nach Vornahme dieser Manipulationen führte man die Wägung sodann am nächsten Tage aus. Wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich, ist ein wesentlicher Einfluss nicht zu konstatieren.

Infolge Heizung des Zimmers war die Temperatur bei den verschiedenen Wägungen schwankend.

Vor der Reaktion.

Wäg. Nr.	Datum 1892		$A-B$	Temp.	Gewicht von 1 ccm Luft
1	16. Jan.	Nach 24stündigem Stehen der Apparate in der Wage	mg 8·462	14·2°	mg 1·212
2	17. „	Nach Abwischen beider Apparate am 16. Jan.	466	17·3	211
3	18. „	Nichts geändert	500	15·9	224
4	20. „	Nach Abwischen von Apparat *B* am 19. Jan.	447	16·4	218
5	21. „	Nichts geändert	468	14·8	222
6	25. „	Nach dreitägigem Stehen von Apparat *A* ausserhalb der Wage	499	18·0	193
7	27. „	Nichts geändert	420	17·2	203
		Mittel	mg 8·466		
		Wahrscheinl. Fehler des Mittels .	± 0·007		
		Grösste Differenz zwischen 2 Wäg.	0·080		

Nach der Reaktion im Apparat *B*.

Wäg. Nr.	Datum 1892		$A-B$	Temp.	Gewicht von 1 ccm Luft
1	31. Jan.	Nach dem Einsetzen beider Apparate am 30. Jan.	mg 8·635	15·1°	mg 1·200
2	1. Febr.	Nichts geändert	624	15·1	203
3	2. „	„ „	620	17·0	177
4	3. „	„ „	589	16·5	191
5	4. „	Nach Abwischen beider Apparate am 3. Febr.	625	16·4	178
6	5. „	Flüssigkeit in den Schenkeln von *A* ungleich gestellt . . .	604	15·8	188
7	6. „	Apparat *A* um 180° gedreht . .	618	15·7	190
8	7. „	Nichts geändert	611	16·5	197
9	8. „	„ „	596	15·4	192
10	9. „	Flüssigkeit in *A* wieder gleich hoch gestellt	634	14·3	225
11	10. „	Nichts geändert, Lage wie bei Nr. 1	605	13·8	232
12	12. „	„ „ „ „ „ „ „	589	15·6	205
13	14. „	„ „ „ „ „ „ „	603	14·9	210
14	16. „	Apparat *B* 24 Stunden ausserhalb der Wage	563	14·8	201
15	20. „	Nichts geändert, Lage wie bei Nr. 1	545	15·9	196
16	5. März	„ „ „ „ „ „ „	560	14·7	229
17	6. „	„ „ „ „ „ „ „	542	14·5	226
18	7. „	„ „ „ „ „ „ „	563	14·8	215
		Mittel	mg 8·596		
		Wahrscheinl. Fehler des Mittels .	± 0·005		
		Grösste Differenz zwischen 2 Wäg.	0·093		

Die eingetretene Gewichtsveränderung ist hiernach folgende:

Vor der Reaktion: $B = 927{\cdot}30\,g - 8{\cdot}466\,mg$

Nach „ „ : $B = 927{\cdot}30\,g - 8{\cdot}596\,mg$

Somit Gewichtsabnahme von B um: $0{\cdot}130\,mg + 0{\cdot}012\,mg$

entsprechend einer

Gewichtsabnahme der Reaktionsmasse (171·34 g) um: $^1/_{1\,300\,000}$

„ des Apparates (927·30 g) „ $^1/_{7\,000\,000}$.

Das Resultat der drei Versuche über die Reduktion von Silbersulfat durch Eisenvitriol ist schliesslich:

Versuch Ia: 0·167 mg Gewichtsabnahme für 114·22 g Reaktionsmasse

„ Ib: 0·131 mg „ „ 114·22 g „

„ II: 0·130 mg „ „ 171·34 g „

Hiernach beträgt die Gewichtsverminderung:

	für 100 g Reaktionsmasse	für 100 g abgeschiedenen Silbers
Versuch Ia:	0·146 mg	0·417 mg
„ Ib:	0·115 mg	0·327 mg
„ II:	0·076 mg	0·217 mg
Mittel:		0·320 mg

Die Beurteilung dieser Zahlen folgt später.

Zweite Reaktion.

Jodsäure und Jodwasserstoff.

Zu der Reaktion liess sich wässrige Jodwasserstoffsäure nicht benutzen, weil bei dem langen Stehen der Apparate ein allmähliches Übertreten von Jodwasserstoffgas zu der Jodsäure stattfinden konnte. Es musste in der Weise verfahren werden, dass man in den einen Schenkel Jodsäurelösung nebst Schwefelsäure und in den andern Jodkaliumlösung brachte. Die beim Mischen auftretende Umsetzung war daher folgende:

$$HJO_3 + 5\,H_2SO_4 + 5\,KJ = 6\,J + 5\,KHSO_4 + 3\,H_2O.$$

Versuch I.

Der obigen Gleichung entsprechend ist in die Apparate eingefüllt worden:

Substanzen vor der Umsetzung				Stöchiometrische Menge	Substanz nach der Umsetzung	
in den einen Schenkel	HJO_3	15 g	auf	15·00 g	J	64·92 g
	H_2SO_4	45 g		41·82 g	$KHSO_4$	58·10 g
i. d. and. Schenkel	KJ	71 g		70·80 g	H_2O	4·60 g
				127·62 g		127·62 g

Die für jeden Schenkel bestimmten Substanzen wurden zuerst in einem 200 ccm-Kolben in Wasser gelöst und die Flüssigkeit sodann eingefüllt.

Die Volumbestimmung der fertigen Apparate bei der Temperatur 14·3° hatte ergeben für:

A: 873·45 ccm B: 873·43 ccm Diff.: 0·02 ccm

Das Gewicht jedes Apparates betrug 720·75 g und es war A um etwa 4 mg schwerer als B.

Erste Versuchshälfte. Reaktion in Apparat *A*.

Zu diesem Versuch, welcher der erste aller vorgenommenen war, hatte die Westphalsche Wage gedient. Da nur eine einmalige Umwechslung der Belastungen ausgeführt wurde, konnten die Wägungsdifferenzen bis über 0·1 mg betragen.

Vor der Reaktion			Nach der Reaktion		
Wäg. Nr.	Datum 1890	$A-B$	Wäg. Nr.	Datum 1890	$A-B$
1	8. Jan.	mg 4·446	16	17. Febr.	mg 4·423
2	11. „	377	17	18. „	365
3	14. „	363	18	19. „	326
4	15. „	408	19	21. „	374
5	16. „	432	20	22. „	364
6	17. „	410	21	24. „	405
7	18. „	454	22	1. März	291
8	29. „	385	23	3. „	320
9	1. Febr.	453	24	4. „	400
10	4. „	341	25	5. „	339
11	5. „	417	26	6. „	380
12	7. „	344	27	8. „	310
13	8. „	369	28	13. „	298
14	13. „	375	29	31. „	339
15	14. „	409	30	3. April	347
	Mittel	mg 4·399			mg 4·352
	Wahrscheinl. Fehler des Mittels . . .	± 0·007			± 0·008
	Grösste Differenz zwischen 2 Wägungen	0·113			0·132

Hiernach war:

Vor der Reaktion: $A = 720{\cdot}75\,\text{g} + 4{\cdot}399\,\text{mg}$

Nach „ „ $A = 720{\cdot}75\,\text{„} + 4{\cdot}352\,\text{„}$

Somit Gewichtsabnahme um: $0{\cdot}047\,\text{mg} \pm 0{\cdot}015$.

Gew.-Abnahme der Reaktionsmasse (127·62 g): $^1/_{2\,700\,000}$

„ „ des Apparates (720·75 g): $^1/_{15\,000\,000}$

Zweite Versuchshälfte. Reaktion in Apparat *B*.

Hierzu diente die Rueprechtsche Wage. Da bei dieser das Verhältnis der Balkenarme von demjenigen der Westphalschen Wage abwich, so musste, um die Belastung der Skale anzupassen, an Apparat *B* ein anderes Stückchen Platindraht als Ausgleichungsgewicht angebracht werden. Hierdurch wurde *B* um etwa 3 mg schwerer als *A*. — Doppelte Umwechselung der Belastungen.

Vor der Reaktion			Nach der Reaktion		
Wäg. Nr.	Datum 1860	$B-A$	Wäg. Nr.	Datum 1890	$B-A$
1	2. Mai	mg 3·759	6	9. Mai	mg 3·654
2	4. „	772	7	10. „	656
3	5. „	755	8	11. „	632
4	6. „	766	9	12. „	682
5	7. „	776	10	13. „	635
	Mittel	mg 3·766			mg 3·652
	Wahrscheinl. Fehler	± 0·003			± 0·006
	Grösste Differenz zwischen 2 Wägungen	0·021			0·050

Somit hat man:

Vor der Reaktion: $B = 720{\cdot}75\,\text{g} + 3{\cdot}766\,\text{mg}$

Nach „ „ $B = 720{\cdot}75\,\text{„} + 3{\cdot}652\,\text{„}$

Gewichtsabnahme: $0{\cdot}114\,\text{mg} \pm 0{\cdot}009$

Gewichtsabnahme der Reaktionsmasse $(127{\cdot}62\,\text{g}) : {}^1/_{1\,120\,000}$

„ des Apparates $(720{\cdot}75\,\text{„}) : {}^1/_{6\,300\,000}$

Versuch II.

Die Beschickung der Apparate war folgende:

	Substanzen vor der Umsetzung		Stöchiom. Menge	Substanzen nach der Umsetzung	
In dem einen Schenkel	HJO_3	18·48 g	18·48 g	J	79·98 g
	H_2SO_4	55·00 „	51·53 „	$KHSO_4$	71·56 „
Im andern	KJ	87·21 „	87·21 „	H_2O	5·68 „
			157·22 g		157·22 g

Die Jodsäure nebst Schwefelsäure wurde in 200 g, das Jodkalium in 185 g Wasser gelöst.

Zwei Volumbestimmungen der fertigen Apparate hatten als Unterschied ergeben:

1. $A = 903{\cdot}51$ ccm $B = 903{\cdot}57$ ccm Differenz 0·06 ccm
2. $A = 903{\cdot}53$ „ $B = 903{\cdot}60$ „ „ 0·07 „

Gewicht jedes Apparates: 756·95 g, *A* um etwa 2 mg schwerer als *B*. Die Wägungen wurden mittelst der Rueprechtschen Wage unter zweimaligem Umtausch der Belastungen vorgenommen.

Erste Versuchshälfte. Reaktion in Apparat *A*.

Vor der Reaktion			Nach der Reaktion		
Wäg. Nr.	Datum 1891	$A-B$	Wäg. Nr.	Datum 1891	$A-B$
1	22. Febr.	mg 2·416	6	1. März	mg 2·315
2	24. „	414	7	2. „	336
3	25. „	448	8	3. „	324
4	26. „	421			
5	27. „	440			
	Mittel	mg 2·428			mg 2·325
	Wahrsch. Fehler des Mittels	± 0·005			± 0·004
	Grösste Differenz zwischen 2 Wägungen	0·034			0·021

Zweite Versuchshälfte. Reaktion in Apparat *B*.

Infolge Aufstellung der Wage in einem andern Raum und neuer Justierung derselben musste die Differenz $A - B$ abermals bestimmt werden. Sie ergab sich um 0·2 mg höher als früher.

Vor der Reaktion			Nach der Reaktion		
Wäg. Nr.	Datum 1891	$A-B$	Wäg. Nr.	Datum 1891	$A-B$
1	7. März	mg 2 524	6	28. März	mg 2·644
2	9. „	545	7	29. „	664
3	10. „	520	8	30. „	657
4	18. „	543	9	31. „	619
5	26. „	557	10	1. April	616
	Mittel	mg 2·538			mg 2·640
	Wahrsch. Fehler des Mittels	± 0·005			± 0·006
	Grösste Differenz zwischen 2 Wägungen	0·033			0·048

Das Resultat der beiden Versuche ist hiernach:

Reaktion in Apparat *A*.

Vor der Reaktion: $A = 756{\cdot}95\,\text{g} + 2{\cdot}428\,\text{mg}$

Nach „ „ : $A = 756{\cdot}95\,\text{g} + 2{\cdot}325$ „

Gewichtsabnahme: $0{\cdot}103\,\text{mg} \pm 0{\cdot}009$.

Reaktion in Apparat *B*

Vor der Reaktion: $B = A - 2{\cdot}538\,\text{mg}$

Nach „ „ : $B = A - 2{\cdot}640$ „

Gewichtsabnahme: $0{\cdot}102\,\text{mg} \pm 0{\cdot}011$.

Gewichtsverminderung der Reaktionsmasse (157·22 g) $^1/_{1\,500\,000}$
„ „ „ (756·95 „) $^1/_{7\,400\,000}$

Versuch III.

Die Apparate waren in folgender Weise beschickt worden:

In dem einen Schenkel	HJO_3	37·5 g	36·97 g	J	160·00 g
	H_2SO_4	110·00 „	103·07 „	$KHSO_4$	143·15 „
Im andern	KJ	174·46 „	174·46 „	H_2O	11·35 „
			314·50 g		314·50 g

Zur Lösung der Jodsäure waren 220 g Wasser, zu derjenigen des Jodkaliums 200 g verwandt worden.

Das äussere Volum der Apparate nach dessen Ausgleichung durch einen Hilfskörper betrug bei:

A 938·89 ccm B 938·84 ccm Diff. 0·05 ccm

Gewicht jedes Apparates 986·74 g. A um etwa 3 mg schwerer als B.

Die beiden Apparate wurden nach der Volumbestimmung drei Stunden im Luftbade auf 45° erhitzt, sodann im Vakuum und zuletzt im Wagengehäuse zwei Wochen stehen gelassen, ehe man mit den Wägungen begann. Rueprechtsche Wage.

I. Vor der Reaktion			II. Nach der Reaktion in Apparat A			III. Nach der Reaktion in Apparat B		
Wäg. Nr.	Datum 1891	$A-B$	Wäg. Nr.	Datum 1891	$A-B$	Wäg. Nr.	Datum 1891	$A-B$
1	6. Mai	mg 3·870	5	13. Mai	mg 3·666	13	5. Jun	mg 3·722
2	7. „	870	6	14. „	738	14	6. „	701
3	9. „	884[1]	7	25. „	706	15	8. „	701
4	10. „	871	8	27. „	709[2]	16	12. „	703[4]
			9	29. „	711[3]	17	19. „	711
			10	30. „	673			
			11	2. Juni	688			
			12	3. „	682			
	Mittel	mg 3·874			mg 3·697			mg 3·708
	Wahrsch. Fehler des Mittels . .	± 0·002			± 0·006			± 0·003
	Grösste Abweichung zwischen 2 Wägungen .	0·014			0·072			0·021

[1]) Wägung Nr. 3 war ausgeführt worden nach 1stündigem Erhitzen des Apparates A auf 40°.

[2]) Wägung Nr. 8 nach 2stündigem Erhitzen von A auf 40° und rascher Abkühlung.

[3]) Wägung Nr. 9 nach 4stündigem Erhitzen beider Apparate auf 45° und langsamer Abkühlung.

[4]) Wägung Nr. 16 nach 2stündiger Erhitzung beider Apparate auf 45°.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist ein Einfluss dieser Erhitzungen auf das Gewicht der Apparate nicht mit Bestimmtheit wahrzunehmen.

Die beiden Versuche haben somit folgende Gewichtsänderungen ergeben:

Reaktion in A

Vor der Reaktion: $A = 986{\cdot}74\,\text{g} + 3{\cdot}874\,\text{mg}$
Nach „ „ $A = 986{\cdot}74\,\text{„} + 3{\cdot}697\,\text{„}$
Gewichtsabnahme: $0{\cdot}177\,\text{mg} \pm 0{\cdot}008$
Gewichtsabnahme der Reaktionsmasse $(314{\cdot}50\,\text{g}) : {}^1/_{1\,200\,000}$
„ des Apparates $(986{\cdot}74\,\text{„}) : {}^1/_{5\,600\,000}$

Reaktion in B

Vor der Reaktion: $B = A - 3{\cdot}697\,\text{mg}$
Nach „ „ $B = A - 3{\cdot}708\,\text{„}$
Gewichtsabnahme: $0{\cdot}011\,\text{mg} \pm 0{\cdot}009$
Gewichtsabnahme der Reaktionsmasse $(314{\cdot}50\,\text{g}) : {}^1/_{29\,000\,000}$
„ des Apparates $(986{\cdot}74\,\text{„}) : {}^1/_{90\,000\,000}$

Stellt man schliesslich alle bei den drei Doppelversuchen erhaltenen Gewichtsänderungen zusammen, so zeigt sich folgendes Ergebnis:

Versuch	Reaktionsmasse	Beob. Gewichtsabnahme	Annahme für 100 g Reaktionsmasse
Ia	121·62 g	0·047 mg	0·037 mg
Ib	121·62 „	0·114 „	0·089 „
IIa	157·22 „	0·103 „	0·066 „
IIb	157·22 „	0·102 „	0·065 „
IIIa	314·50 „	0·177 „	0·056 „
IIIb	314·50 „	0·011 „	0·003 „

Dritte Reaktion.

Jod und Natriumsulfid.

Beim Zusammenbringen dieser beiden Körper können zwei verschiedene Umsetzungen eintreten. Fügt man Jod zu überschüssigem Natriumsulfit, so bleibt die Flüssigkeit neutral und enthält dann dithionsaures Natrium:

$$2\,J + 2\,Na_2SO_3 = 2\,NaJ + Na_2S_2O_6.$$

Wird umgekehrt zu überschüssigem Jod schwefligsaures Natrium gesetzt, so zeigt die Mischung stark saure Reaktion infolge Bildung von Jodwasserstoff bez. Schwefelsäure:

$$2\,J + Na_2SO_3 + H_2O = 2\,HJ + Na_2SO_4.$$

Bei der Ausführung der nachfolgenden Versuche konnten beide Reaktionen gleichzeitig auftreten.

Versuch I.

Der eine Schenkel der Apparate wurde mit 90 g gepulvertem Jod und 200 g Wasser beschickt, der andere mit 134 g $Na_2SO_3 + 7\,H_2O$ und 156 g Wasser, was dem Verhältnis von 2 Atomen J auf $1^1/_2$ Mol. Na_2SO_3 entspricht. Um den Übertritt von Joddämpfen zu der Natriumsulfitlösung zu verhindern, habe ich die Flüssigkeit in beiden Schenkeln mit einer etwa 5 mm hohen Schicht von Paraffinöl bedeckt, welches Mittel auch bei langem Stehen der Apparate vollständig seinen Zweck erfüllte. Bei der Reaktion verschwand das Jod gänzlich.

Gewicht der Reaktionsmasse: 90 g $J + 67$ g $Na_2SO_3 = 157$ g. — Volum der ausgeglichenen Apparate: $A = 906{\cdot}94$ ccm, $B = 906{\cdot}96$ ccm; Differenz 0·02 ccm. — Gewicht jedes Apparates 918·58 g; A um etwa 5 mg schwerer als B. — Rueprechtsche Wage. Zweimalige Umwechslung der Belastungen.

Vor der Reaktion

Wäg. Nr.	Datum 1890		$A-B$
1	6. Juli	Ursprünglich	mg 5·488
2	7. „		519
3	9. „	Nach 2stündigem Erhitzen von Apparat A auf 30—32°	502
4	11. „		478
5	12. „		482
6	18. „		480
7	19. „	Nach abermaligem 3stündigem Erhitzen von Apparat A auf 32°	475
8	20. „		492
9	22. „		482
10	23. „		496
11	25. „	Nach 2stündigem Erhitzen beider Apparate auf 40°	513
12	26. „		508
13	27. „		487
		Mittel	mg 5·492
		Wahrscheinlicher Fehler des Mittels	± 0·003
		Grösste Abweichung zwischen 2 Wägungen	0·044

Nach der Reaktion in Apparat A			Nach der Reaktion in Apparat B		
Wäg. Nr.	Datum 1890	$A-B$	Wäg. Nr.	Datum 1890	$A-B$
14	29. Juli	mg 5·599	19	5. Aug.	mg 5·619
15	30. „	608	20	6. „	654
16	1. Aug.	582	21	7. „	610
17	2. „	596			
18	3. „	602			
	Mittel	mg 5·597			mg 5·628
	Wahrscheinl. Fehler des Mittels	± 0·003			± 0·009
	Grösste Abweichung zwischen 2 Wäg.	0·026			0·034

Das Ergebnis der beiden Versuche ist somit:

Reaktion in Apparat *A*.

Vor der Reaktion: $A = 918{\cdot}58\,g + 5{\cdot}492\,mg$
Nach „ „ $A = 918{\cdot}58\,„ + 5{\cdot}597\,„$

Zunahme: $0{\cdot}105\,mg \pm 0{\cdot}006$

Reaktion in Apparat *B*.

Vor der Reaktion: $B = A - 5{\cdot}597\,mg$
Nach „ „ $B = A - 5{\cdot}628\,„$

Abnahme: $0{\cdot}031\,mg \pm 0{\cdot}012$

Versuch II.

Die Beschickung der aus Jenaer Glas hergestellten Apparate betrug in dem einen Schenkel 110 g Jod und 200 g Wasser, in dem andern 164 g $Na_2SO_3 + 7\,H_2O$ und 145 g Wasser. — Gewicht der Reaktionsmasse: 110 g J + 82 g Na_2SO_3 = 192 g. — Volum der ausgeglichenen Apparate: $A = 969{\cdot}990$ ccm, $B = 969{\cdot}965$ ccm; Diff. 0·025 ccm — Gewicht: 913·65 g.

Erste Versuchshälfte. Reaktion in Apparat *A*.

Rueprechtsche Wage. Zweimalige Umwechslung der Belastungen.

Vor der Reaktion			Nach der Reaktion		
Wäg. Nr.	Datum 1891	$A-B$	Wäg. Nr.	Datum 1891	$A-B$
1	30. Juli	mg 4·436	6	10. Aug.	mg 4·473
2	2. Aug.	509	7	12. „	495
3	4. „	497	8	13. „	486
4	6. „	472	9	14. „	448
5	8. „	456	10	15. „	477
Mittel		mg 4·474			mg 4·476
Wahrsch. Fehler des Mittels		± 0·009			± 0·005
Grösste Abweichung zwischen 2 Wäg.		0·073			0·047

Zweite Versuchshälfte. Reaktion in Apparat *B*.

Stückrathsche Wage. Um die Belastungen der Skale des Instrumentes anzupassen, musste der als Ausgleichungsgewicht dienende Platindraht geändert werden, wodurch sich die Differenz $A - B$ verschob und vor der Reaktion nochmals zu bestimmen war.

Vor der Reaktion			Nach der Reaktion		
Wäg. Nr.	Datum 1891	$A-B$	Wäg. Nr.	Datum	$A-B$
1	11. Dez.	mg 8·073	10	1891 27. Dec.	mg 8·173
2	13. „	8·038	11	28. „	147
3	14. „	8·021	12	29. „	133
4	16. „	7·979	13	29. „	137
5	16. „	8·021	14	30. „	153
6	17. „	8·060	15	31. „	146
7	18. „	7·987	16	1892 2. Jan.	160
8	22. „	8·057	17	4. „	132
9	23. „	8·002	18	7. „	198
	Mittel	mg 8·026			mg 8·153
	Wahrsch. Fehler des Mittels	± 0·007			± 0·005
	Grösste Differenz zwischen 2 Wäg.	0·094			0·066

Man hat somit:

Reaktion in Apparat A

Vor der Reaktion: $A = 913{\cdot}65\,\text{g} + 4{\cdot}474\,\text{mg}$
Nach „ „ $A = 913{\cdot}65\,\text{„} + 4{\cdot}476\,\text{„}$
Zunahme: $0{\cdot}002\,\text{mg} \pm 0{\cdot}014$

Reaktion in Apparat B

Vor der Reaktion: $B = A - 8{\cdot}026\,\text{mg}$
Nach „ „ $B = A - 8{\cdot}153\,\text{„}$
Abnahme: $0{\cdot}127\,\text{mg} \pm 0{\cdot}012.$

Das Endresultat der beiden Doppelversuche ist folgendes:

Versuch I. $\begin{cases} a + 0{\cdot}105\,\text{mg} \\ b - 0{\cdot}031\,\text{„} \end{cases}$

Versuch II. $\begin{cases} a + 0{\cdot}002\,\text{„} \\ b - 0{\cdot}127\,\text{„} \end{cases}$

Vierte Reaktion.

Chloralhydrat und Kaliumhydroxyd.

$$CCl_3.CH(OH)_2 + KOH = CCl_3H + CHKO_2 + H_2O.$$

Apparate aus Jenaer Glas, der eine Schenkel beschickt mit 150 g gepulvertem Chloralhydrat, der andere mit einer Lösung von 55 g Ätzkali (theor. Menge 51 g) in 100 g Wasser. Nach der Umsetzung mussten entstanden sein 108 g Chloral, 76 g Kaliumformiat und 17 g Wasser. Gewicht der Reaktionsmasse 201 g. Gewicht jedes Apparates 670·20 g. Volum der Apparate: $A = 894{\cdot}86$ ccm, $B = 894{\cdot}82$ ccm, Diff. 0·04 ccm.

Rueprechtsche Wage. — Da die Gewichtsbestimmung Nr. 10 nach Vornahme der Reaktion in *B* vollständig mit den frühern zusammenfiel, so wurden die Wägungen nicht weiter fortgesetzt.

Vor der Reaktion			Nach der Reaktion in Apparat *A*			Nach der Reaktion in Apparat *B*		
Wäg. Nr.	Datum 1891	*A* − *B*	Wäg Nr.	Datum 1891	*A* − *B*	Wäg. Nr.	Datum 1891	*A* − *B*
1	1. Juli	mg 4·081	6	12. Juli	mg 4·074	10	9. Aug.	mg 4·051
2	3 „	068	7	24. „	053			
3	5. „	010	8	2. Aug.	075			
4	7. „	022	9	3. „	029			
5	9. „	050						
	Mittel	mg 4·046			mg 4·058			
	Wahrsch. Fehler des Mittels . . .	± 0·009			± 0·007			
	Grösste Abweich. zwischen 2 Wäg.	0·071			0·046			

Das Ergebnis ist:

Reaktion in Apparat *A*.

Vor der Reaktion $A = 670{\cdot}20\,\text{g} + 4{\cdot}046\,\text{mg}$

Nach „ „ $A = 670{\cdot}20\,\text{„} + 4{\cdot}058\,\text{„}$

Zunahme: $0{\cdot}012\,\text{mg} \pm 0{\cdot}016$

Reaktion in Apparat *B*.

Vor der Reaktion $B = A - 4{\cdot}058\,\text{mg}$

Nach „ „ $B = A - 4{\cdot}051\,\text{„}$

Zunahme: $0{\cdot}007\,\text{mg}$

Das Mittel 0·01 mg entspricht einer Änderung:

des Gewichtes der Reaktionsmasse um $^1/_{20\,000\,000}$

„ „ des Apparates „ $^1/_{67\,000\,000}$.

Die beiden beobachteten Abnahmen liegen innerhalb der Versuchsfehler, und es hat sich demnach bei der Reaktion zwischen Chloralhydrat und Ätzkali keine Gewichtsänderung nachweisen lassen.

Versuche über etwaige Gewichtsänderungen beim Lösungsprozess.

Die Veranlassung zu den folgenden Wägungen lag in dem Umstande, dass die anfänglich ausgeführten Versuche über die Reduktion von Silbersulfat sowie Jodsäure eine Gewichtsabnahme ergeben hatten, während bei der Umsetzung zwischen Jod und Natriumsulfit eine Gewichtszunahme auftrat. In den beiden ersten Fällen findet Abscheidung eines festen Körpers (Silber oder Jod) statt, und wenn aus den spezifischen

Gewichten der einzelnen in den Apparaten vorhandenen flüssigen und festen Bestandteile die mittlere Dichte des Gesamtinhaltes berechnet wird, so zeigt sich, dass diese nach der Reaktion grösser ist als vorher. Umgekehrt wird bei dem Verschwinden von festem Jod mittelst Natriumsulfit die mittlere Dichte der Masse kleiner. Die Änderungen waren beispielsweise bei einigen der frühern Versuche folgende:

Silbersulfat und Eisenvitriol. Versuch I.

Mittlere Dichte des Inhaltes der Apparate	vor der Reaktion:	1·2332
	nach „ „	1·2538
	Zunahme:	0·0206 = 1·67 %

Jodsäure und Jodwasserstoff. Versuch I.

Mittlere Dichte des Inhaltes der Apparate	vor der Reaktion:	2·2196 [1])
	nach „ „	1·2287 [1])
	Zunahme:	0·0091 = 0·75 %

Jod und Natriumsulfit. Versuch I.

Mittlere Dichte des Inhaltes der Apparate	vor der Reaktion:	1·2686
	nach „ „	1·2480
	Abnahme:	0·0200 = 1·58 %

Somit schien ein Zusammenhang zwischen diesen Änderungen der Dichte und den bei den Reaktionen beobachteten Ab- und Zunahmen des absoluten Gewichtes nicht unmöglich zu sein, und infolgedessen lag es nahe, Systeme von Körpern anzuwenden, welche vor und nach der Umsetzung eine möglichst grosse Verschiedenheit der mittlern Dichte besitzen. Dies lässt sich am einfachsten erreichen durch Auflösen fester Körper in Wasser, und ich habe hierfür Chloralhydrat angewandt.

Chloralhydrat und Wasser.

Die Dichte des festen Chloralhydrats beträgt nach Bestimmungen, welche Hr. Plath ausführte, 1·9093, und wenn der eine Schenkel der Apparate mit 3 Teilen dieser Substanz, der andere mit 1 Teil Wasser beschickt wird, so muss die mittlere Dichte des Inhaltes 1·5557 betragen.

[1]) Beispielsweise aus folgenden Zahlen berechnet: Vor der Reaktion besass die in dem einen Schenkel eingefüllte Jodsäurelösung das spezifische Gewicht d_{20}^{20} = 1·1915, die im andern Schenkel befindliche Jodkaliumlösung das spez. Gewicht 1·2490; das absolute Gewicht jeder Flüssigkeit betrug 248·6 g. — Nach der Reaktion waren vorhanden: 64·92 Jod vom spez. Gewicht 4·922, und 432·28 g Flüssigkeit, deren Dichte = 1·1042 gefunden wurde.

Für eine 75 prozentige Chloralhydratlösung ergab sich dagegen das spezifische Gewicht $d_{20}^{20} = 1{\cdot}4787$; es findet demnach beim Lösungsprozess eine Verminderung der Dichte um 0·0770, entsprechend 4·95 % statt. Dieser Betrag übersteigt bedeutend denjenigen, welcher bei den chemischen Reaktionen auftrat, und wenn die oben genannte Vermutung richtig war, so musste eine erhebliche Änderung und zwar Zunahme des absoluten Gewichtes erwartet werden.

In die angewandten Apparate wurden einerseits 312 g gepulvertes Chloralhydrat, anderseits 104 g Wasser eingefüllt und die Oberfläche des letztern mit einer dünnen Schicht flüssigen Paraffins bedeckt, um die Verdunstung zu verhindern. Das äussere Volum der durch einen Zusatzkörper ausgeglichenen Gefässe betrug für A 878·72 ccm, für B 878·80 ccm; Differenz 0·08 ccm. Gewicht 698·62 g[1]). Stückrathsche Wage. Der Lösungsprozess ist bloss in einem der beiden Apparate vorgenommen worden.

Vor der Auflösung			Nach der Auflösung		
Wäg. Nr.	Datum 1891	$A-B$	Wäg. Nr.	Datum 1891	$A-B$
1	15. April	mg 5·696	6	22. April	mg 5·695
2	16. „	703	7	23. „	721
3	17. „	705	8	23. „	713
4	18. „	731	9	24. „	686
5	19. „	719	10	25. „	723
	Mittel	mg 5·711			mg 5·708
	Wahrsch. Fehler des Mittels	± 0·004			± 0·005
	Grösste Abweichung zwischen 2 Wäg.	0·035			0·035

Das Gewicht vor und nach der Auflösung ist völlig unverändert geblieben, und es können daher die bei den chemischen Reaktionen beobachteten Ab- und Zunahmen des Gewichtes nicht von blossen Dichte-Änderungen der Körper herrühren.

Dieses Resultat ist auch in Bezug auf die bekannten Ätherstosstheorien der Schwere von Interesse. Nach denselben müsste, wenn die Dichtigkeit einer Masse sich ändert, deren gravitierende Wirkung hierdurch beeinflusst werden. Diese Frage ist bis jetzt experimentell nicht entschieden, der obige Versuch spricht gegen jene Hypothesen.

[1]) Zu diesem Gewicht kam noch dasjenige eines vergoldeten Messungstativs, in welches der Apparat gesetzt und mit diesem zusammen gezogen wurde. Die ganze Belastung jeder Wagschale betrug 1315 g. Später wurde jenes Stativ durch ein leichteres ersetzt.

Ein zweiter Versuch musste leider unterbrochen werden, weil die Gewichtsdifferenz der beiden Apparate von Anfang an eine allmähliche Zunahme zeigte, und zwar wahrscheinlich infolge einer kleinen Öffnung am Gefässe *B*, welche sich jedoch nicht entdecken liess. Siehe die Tabelle am Schlusse des Abschnittes über die Fehlerquellen.

Resultate.

Die folgende Tabelle enthält zunächst eine Zusammenstellung der erhaltenen Versuchszahlen:

		I	II	III	IV	V
Reaktion	Versuch	Gewicht des Apparates	Gewicht der Reaktions-Masse	Beobachtete Gewichts-Änderung	Wahrscheinl. Fehler der Wägungen	Gewichts-Änderung für 100 g Reakt.-Masse
Silbersulfat und Eisenvitriol	Ia	922 g	114·2 g	— 0·167 mg	+ 0·014 mg	— 0·146 mg
	Ib	„	„	— 0·131	„ 0·020	— 0·115
	II	927	171·3	— 0·130	„ 0·012	— 0·076
Jodsäure und Jodwasserstoff	Ia	721	127·6	— 0·047	„ 0·015	— 0·037
	Ib	„	„	— 0·114	„ 0·009	— 0·089
	IIa	757	157·2	— 0·103	„ 0·009	— 0·066
	IIb	„	„	— 0·102	„ 0·011	— 0·065
	IIIa	987	314.5	— 0·177	„ 0·008	— 0·056
	IIIb	„	„	— 0·011	„ 0·009	— 0·003
Jod und Natriumsulfit	Ia	919	157·0	+ 0·105	„ 0·006	+ 0·067
	Ib	„	„	— 0·031	„ 0·012	— 0·020
	IIa	914	192·0	+ 0·002	„ 0·014	+ 0·001
	IIb	„	„	— 0·127	„ 0·012	— 0·066
Chloralhydrat und Ätzkali	a	670	201·0	+ 0·012	„ 0·016	+ 0·006
	b	„	„	+ 0·007	—	+ 0·003
Chloralhydrat und Wasser		699	416	— 0·003	„ 0·009	—

Aus dieser Tabelle lassen sich nachstehende Ergebnisse ableiten:

1. Die Reaktion zwischen Silbersulfat und Eisenvitriol hat bei allen drei Versuchen eine Gewichtsabnahme von 0·130 mg bis 0·167 mg ergeben, welche den wahrscheinlichen Fehler der Wägungen um das 6 — 12 fache übersteigt. Trotzdem kann das Auftreten einer solchen Gewichtsänderung noch keineswegs als sicher festgestellt erachtet werden, denn es ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass vielleicht in jedem dieser drei Fälle eine der früher erwähnten plötzlichen Versetzungen der Wage bei dem Herausnehmen des Apparates stattgefunden hat. Wie ferner die bei Jod und Natriumsulfit Versuch Ia und IIb (Kol. III) beobachteten Gewichtsänderungen von + 0·105 mg und — 0·127 mg

zeigen, kann der bei einem Versuch auftretende Gesamtfehler bis über 0·1 mg hinausgehen. Endlich ist noch der Umstand verdächtig, dass die bei der Abscheidung von Silber stattgefundenen Gewichtsabnahmen sich nach Kolumne V nicht proportional den angewandten Reaktionsmassen erweisen. Aus diesen Gründen wären noch mehrfache Wiederholungen des Versuches nötig, um die Frage mit Sicherheit zu entscheiden.

Ein bestimmtes Resultat kann indessen schon jetzt aus diesen Beobachtungen gezogen werden: Nimmt man die erhaltene Gewichtsabnahme als wirklich stattfindend an, so lässt sich prüfen, ob dieselbe auf das Atomgewicht des Silbers einen solchen Einfluss ausübt, dass dadurch dessen Abweichung von einer ganzen Zahl erklärlich wird. Wie bekannt hat Stas eine Reihe von Atomgewichtsbestimmungen des Silbers mittelst Reduktion von Silbersulfat durch Wasserstoff ausgeführt, und wenn auch dieser Prozess nicht völlig mit dem bei Anwendung von Eisenvitriol vor sich gehenden übereinstimmt, so hat man doch in beiden Fällen den Übergang von Silbersulfat in metallisches Silber. In der folgenden Tabelle enthält Kolumne I sowie II die von Stas[1]) angegebenen Versuchszahlen, III das aus denselben mit Zugrundelegung von $O = 16$ und $S = 32{\cdot}074$ abgeleitete Atomgewicht des Silbers, und IV das letztere berechnet unter der Annahme, dass je 100 g aus Silbersulfat abgeschiedenen Silbers um 0·32 mg zu leicht gefunden wurden. Diese Zahl folgt als Mittel aus den Seite 19 mitgeteilten drei Gewichtsabnahmen.

Versuch von Stas Nr.	I Angewandtes Silbersulfat	II Erhaltenes Silber	III Atomgewicht des Silbers	IV Atomgewicht mit Korrektion
1	72·137 g	49·919 g	107·9289	107·9298
2	60·251	41·692	9133	9142
3	81·023	56·071	9468	9477
4	83·115	57·523	9727	9737
5	55·716	38·5595	9641	9650
6	63·922	44·2355	9392	9401

Wie ersichtlich, wird durch die Korrektion das Atomgewicht des Silbers nur um 0·0009 vergrössert, während die aus den verschiedenen Analysen sich ergebenden Werte schon in der zweiten Dezimale um mehrere Einheiten voneinander abweichen; es übt somit die fragliche

[1]) Die Zahlen finden sich in den älteren „Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques" von J. S. Stas, sowie in der Aronsteinschen Übersetzung der „Nouvelles recherches etc." S. 218.

Gewichtsänderung, falls sie wirklich existiert, keinen irgendwie in Betracht kommenden Einfluss aus. Wenn das Atomgewicht sich auf 108 ($O = 16$) erhöhen sollte, müsste bei der Abscheidung von 100 g Silber aus dem Sulfate eine Gewichtsabnahme von 25·28 mg stattfinden. Setzt man mit Zugrundelegung der Wasserstoffeinheit $Ag = 107{\cdot}668$, so würde sogar eine Verminderung um 118 mg erforderlich sein.

2. Bei der Reaktion zwischen Jodsäure und Jodwasserstoff haben die sechs Versuche sämtlich eine Gewichtsabnahme ergeben. Dieselbe ist jedoch zweimal (Versuch Ia und IIIb) so klein (0·047 mg und 0·011 mg) ausgefallen, dass sie dem wahrscheinlichen Fehler der Wägung sehr nahe steht und man daraus auf ein völliges Konstantbleiben des Gewichtes bei der chemischen Umsetzung schliessen kann. In den vier andern Fällen übersteigt die Gewichtsänderung von 0·102 bis 0·177 mg die Wägungsfehler sehr bedeutend, und sie zeigt sich auch, wie aus Kolumne V ersichtlich, annähernd proportional der Reaktionsmasse. Bedenkt man aber, dass, wie aus den bei Jod und Natriumsulfit erhaltenen positiven und negativen Zahlen hervorgeht, der mögliche Fehler eines Versuches über 0·1 mg betragen kann, so wird man auch hier die beobachtete Gewichtsabnahme noch durchaus nicht als sicher konstatiert ansehen dürfen. Immerhin bleibt es auffallend, dass nie eine Gewichtsvermehrung gefunden wurde.

3. Die vier Versuche betreffend die Umsetzung zwischen Jod und Natriumsulfit haben zweimal eine Zunahme und zweimal eine Abnahme des Gewichtes ergeben und zwar in Beträgen, welche sich nahezu aufheben. Hiernach muss bei dieser Reaktion eine völlige Unveränderlichkeit des Gewichtes als höchst wahrscheinlich angenommen werden.

4. Bei der Zersetzung des Chloralhydrats durch Ätzkali liessen die zwei Versuche keine Gewichtsänderung erkennen, denn die aufgetretenen Differenzen bleiben unterhalb der Wägungsfehler.

5. Beim Auflösen von Chloralhydrat in Wasser ist das Gewicht völlig unverändert geblieben.

Das Endresultat der Untersuchung ist somit, dass bei keiner der angewandten Reaktionen sich eine Gewichtsänderung mit Bestimmtheit hat konstatieren lassen. Wenn solche dennoch bestehen sollten, so sind sie, wie die Versuche über die Abscheidung von Silber und von Jod gezeigt haben, von einer derartigen Kleinheit, dass dadurch die stöchiometrischen Rechnungen in keiner Weise beeinflusst werden. Demzufolge ist auch die der ganzen Arbeit zu Grunde gelegte Frage, ob die Abweichungen der Atomgewichte von ganzen Zahlen etwa davon herrühren, dass bei den chemischen Umsetzungen der Körper eine gewisse Menge

wägbaren Äthers aus- oder eintritt, im verneinenden Sinne entschieden. Damit schliesst sich der letzte Ausweg, welcher der Proutschen Hypothese noch offen geblieben war.

Eine weitere Fortsetzung dieser Versuche schien mir nicht mehr notwendig zu sein, besonders da das Ergebnis derselben mit demjenigen übereinstimmt, welches schon Stas sowie Kreichgauer bei Anwendung ganz anderer Reaktionen erhalten hatten. Wenn sich auch die Genauigkeit der Gewichtsbestimmungen noch günstiger gestalten lässt, namentlich durch völliges Konstanthalten der Temperatur des Wagenzimmers, so ist es doch zweifelhaft, ob man bei der Wägung von Glasgefässen, welche ungefähr 1 Liter Volum und 1 Kilogramm Gewicht besitzen, jemals dazu gelangen wird, kleinere Unterschiede als 0·1 mg mit Sicherheit festzustellen. Aber selbst im Falle dies gelänge, würden, wie schon oben bemerkt, die etwa beobachteten Gewichtsänderungen ihres minimalen Betrages wegen für die Chemie doch von keiner reellen Bedeutung sein. In physikalischer Hinsicht dürfte es dagegen wohl Interesse bieten, die nicht genügend aufgeklärten Gewichtsabnahmen, welche sich bei der Reduktion von Silber und Jod stets gezeigt haben, durch eine Reihe weiterer Versuche auf ihr wirkliches Bestehen zu prüfen, denn es herrscht immerhin keine vollständige Sicherheit darüber, dass dieselben sämtlich auf Beobachtungsfehlern beruhen.

Berlin, II. chemisches Institut der Universität.

Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen.

Von

A. Werner und **A. Miolati.**

1. Abhandlung.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung[1]) hat der eine von uns die Beantwortung der Frage nach der Konstitution gewisser anorganischer Verbindungen (Metallammoniaksalze, Hydrate und Doppelsalze), von wesentlich neuen Gesichtspunkten ausgehend, angestrebt. Die Entwickelungen führten zur Aufstellung eines neuen, für die Atome charakteristischen Zahlenbegriffs, zur sogenannten Koordinationszahl.

Die Koordinationszahl soll zunächst dazu dienen, die verschiedenen Klassen komplexerer anorganischer Verbindungen auf gleichartige Verbindungstypen zurückzuführen, um durch den in den letzteren zum Ausdruck gelangenden nahen Zusammenhang die Grundlage näher zu präzisieren, auf der eine Konstitutionslehre dieser Verbindungen aufgebaut werden kann. Es erscheint nicht unmöglich, dass die Koordinationszahl für die Konstitutionslehre einer grossen Klasse durch Zusammentritt mehrerer einfacher Moleküle entstandener komplexer Verbindungen dieselbe Aufgabe zu erfüllen haben wird, welche die Valenzzahl für die Konstitutionslehre der einfacheren Verbindungen, speziell der Kohlenstoffverbindungen, gelöst hat.

Valenzzahl und Koordinationszahl zusammen lassen eine einfache Theorie der anorganischen Verbindungen ableiten.

Zum besseren Verständnis des nachfolgenden experimentellen Teiles sei diese Theorie in ihren Hauptzügen, entsprechend den früheren Entwickelungen, wiedergegeben und in einigen Punkten vervollständigt.

Unter Koordinationszahl eines Atoms versteht man diejenige Zahl, welche angiebt, wieviel andere Atome in direkter Bindung mit demselben sich befinden können. Abweichend von früheren Auffassungen hat sich die Ansicht entwickelt, dass der Zusammenhalt zweier Atome nicht notwendigermassen durch die Absättigung einer sogenannten Valenzeinheit

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **3**, 267.

bedingt wird, sondern dass mit einem Atom mehr Atome in direkter Bindung stehen können, als nach der Valenzzahl desselben zu erwarten wäre. Der Zusammenhalt der Atome in den betrachteten Molekülen erscheint deshalb in vieler Hinsicht als unabhängig von den Valenzzahlen; dies kommt dadurch klar zum Ausdruck, dass Atome, welche nach ihrer Valenzzahl vollständig gesättigt erscheinen, dennoch die Eigenschaft besitzen, weitere Verbindungen einzugehen, was an einem Beispiel näher erläutert werden mag.

Ein Atom Eisen verbindet sich mit drei Chloratomen zu Eisenchlorid $FeCl_3$, und damit ist die nach der Valenzzahl desselben zu erwartende Bindefähigkeit erschöpft. Das Ferrichlorid verbindet sich aber mit Chlorkalium zu $FeCl_3.3KCl$, mit Chlorammonium zu $FeCl_3.3NH_4Cl$ u. s. w. Es wird nun angenommen, dass in diesen Verbindungen der Zusammenhalt der einzelnen Moleküle dadurch bedingt wird, dass das Eisenatom auch nach Absättigung der drei Valenzen noch die Fähigkeit besitzt mit drei weiteren negativen Radikalen in direkte Bindung zu treten. Es wird also angenommen, dass in den obigen Verbindungen sämtliche sechs Chloratome direkt mit dem Eisenatom verbunden sind, dass in denselben ein Radikal $FeCl_6$ vorhanden ist, dessen Existenz in der Eigenschaft des Eisens, in direkter Bindung mit sechs Atomen zu stehen, in dessen Koordinationszahl sechs ihre Erklärung findet.

Die Koordinationszahl soll somit eine Eigenschaft der Atome zum Ausdruck bringen, welche es ermöglicht, die sogenannten Molekülverbindungen auf wirkliche Bindungen zwischen ganz bestimmten Atomen zurückzuführen.

Die Valenzzahl erfährt durch die Koordinationsbindungen keine Änderung. Da in dem komplexen Radikal $(FeCl_6)$ das Eisen dreiwertig ist, die sechs Chloratome aber sechswertig zusammen, so müssen notwendigermassen noch drei sogenannte Valenzen ungesättigt sein. Dieselben kommen dadurch zum Ausdruck, dass das Radikal $(FeCl_6)$ als dreiwertiges negatives Radikal wirkt, sich mit drei Kaliumatomen, drei Ammoniumresten u. s. w. verbindet.

Diese positiven Gruppen werden aber in der Weise gebunden, dass sie nicht etwa abhängig sind von einem bestimmten Chloratom, sondern ihre Bindung wird gleichzeitig durch sämtliche Atome des Radikals $(FeCl_6)$ bedingt; die verschiedenen Einzelwirkungen der Atome verschwinden in der Gesamtwirkung des Radikals $(FeCl_6)$ und kommen als Valenz desselben zum Ausdruck.

Diese ganzen Entwickelungen basieren auf der Annahme, dass in dem Komplex MX_6 sämtliche X in direkter Bindung stehen mit dem

Metallatom; man gelangt zu dieser Ansicht durch vergleichende Betrachtung gewisser Metallammoniakverbindungen und bestimmter Doppelsalze.

In den Metallammoniaksalzen kommt eine spezifische Eigenschaft des Ammoniakmoleküls als besonders wichtig zur Geltung; dasselbe besitzt nämlich die Eigenschaft, sich an viele salzartige Verbindungen in der Weise anzulagern, dass dadurch eine durchgreifende Änderung in deren Eigenschaften bedingt wird.

Denken wir uns z. B. Chlorwasserstoff, das Chlorid des Wasserstoffs; durch den Zutritt eines Moleküls NH_3 verschwindet einerseits der Wasserstoff vollständig als für sich bestehendes Radikal, und gleichzeitig ändert das Chloratom seine Funktion und erscheint als salzbildende Gruppe einer starken Basis.

Analoge Wirkungen beobachtet man bei der Verbindung von Ammoniak mit einer grossen Zahl von Metallsalzen.

Die Wirkungsweise ist jedoch eine verschiedene, je nachdem man als Ausgangspunkt die Metallsalze selbst oder deren Hydrate wählt. Gehen wir von den wasserhaltigen Salzen aus, so zeigt sich, dass die Verbindung derselben mit Ammoniak auf einem einfachen Substitutionsvorgang von Wasser durch Ammoniak beruht. Wir können in den Hydraten successive ein Wassermolekül nach dem anderen durch Ammoniak ersetzen und gelangen auf diese Weise zu den Metallammoniakverbindungen; dieser Bildungsvorgang weist auf eine engere Beziehung zwischen Hydraten und Metallammoniaksalzen hin. Betrachten wir die Endglieder der sich ergebenden Übergangsreihe, so fällt sofort die Divergenz in den Eigenschaften derselben auf. In den Hydraten der Metallsalze haben wir im allgemeinen Salze schwacher Basen, in den Metallammoniaksalzen dagegen Salze sehr starker Basen.

Diese durch das Ammoniak bedingte Änderung der Eigenschaften der salzbildenden Gruppen tritt in den Übergangsgliedern dadurch charakteristisch zu Tage, dass in ihnen sich einzelne negative Reste in ihrem Verhalten an dasjenige der Säureradikale in den Hydraten anschliessen, während die anderen das Verhalten der negativen Gruppen in den Metallammoniaksalzen zeigen.

In dieser Beziehung sind die durch **Jörgensen** untersuchten Dekamin- und Oktaminroseosalze charakteristisch.

$$\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\H_2O\end{matrix}\right)X_3 \qquad \left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(H_2O)_2\end{matrix}\right)X_3$$

Während in den Luteosalzen $Co(NH_3)_6X_3$ alle drei Säurereste als salzbildende Gruppen starker Basen erscheinen, d. h. durch Ammoniak

und Natronlauge nicht herausgenommen werden, werden in den Dekaminroseosalzen ein Säurerest, in den Oktaminroseosalzen zwei Säurereste durch diese Reagenzien herausgenommen. — Der verschiedene Einfluss der Wasser- und Ammoniakmoleküle auf die Eigenschaften der negativen Reste ist somit sehr charakteristisch, und dennoch ist eine grosse Analogie in ihrer Wirkungsweise hervorzuheben. Dieselbe tritt in der durch ihren Eintritt in wasserfreie, resp. ammoniakfreie Salze bedingten Änderung der Funktion der negativen Reste zu Tage; am leichtesten kann man dieselbe dadurch nachweisen, dass man von den Typen $\left(M\begin{pmatrix}H_2O\\(NH_3)_5\end{pmatrix}\right)X_3$ und $(M(NH_6)_3)X_3$ ausgeht, aus diesen Wasser- resp. Ammoniakmoleküle austreten lässt und die Eigenschaften der negativen Reste vor und nach dem Austritt vergleicht. Dabei zeigt sich, dass die Gegenwart der Ammoniak- resp. Wassermoleküle die Eigenschaften der Säurereste in höchst charakteristischer Weise verändert. Nehmen wir z. B. die Verbindungen $(Cr(NH_3)_6)X_3$ und $\left(Cr\begin{pmatrix}H_2O\\(NH_3)_5\end{pmatrix}\right)X_3$. Im ersten Fall, bei den Luteochromsalzen, erscheinen die drei negativen Reste als salzbildende Gruppen einer sehr starken Base, im zweiten Fall, bei den Roseochromsalzen, sind nur noch zwei Säurereste salzbildende Gruppen einer starken Base, der dritte erscheint als solche einer schwächeren Base. Treten nun aus der ersten Verbindung ein Ammoniakmolekül, aus der zweiten ein Wassermolekül aus, so entsteht Purpureosalz. Im Purpureosalz haben nur noch zwei negative Reste die Funktion salzbildender Gruppen, in beiden Fällen hat also der dritte Säurerest seine ursprünglichen Eigenschaften eingebüsst. Die mit demselben vorgegangene Änderung kann am einfachsten folgendermassen ausgedrückt werden: Vor dem Austritt des Wasser- resp. des Ammoniakmoleküls verhielt sich der Säurerest als Ion; nach dem Austritt besitzt er die Eigenschaft, als Ion zu wirken, nicht mehr.

Diese Parallele zwischen der Wirkungsweise des Ammoniaks und des Wassers liesse sich an verschiedenen anderen Beispielen zeigen, doch sei auf die früheren Entwickelungen verwiesen.

Schon frühzeitig ist der verschiedene Charakter gewisser negativer Reste in bestimmten Metallammoniaksalzen beobachtet und darauf zurückgeführt worden, dass diejenigen negativen Komplexe, welche nicht als Ionen wirken, direkt mit dem Metallatom verbunden sind, während die als Ionen wirkenden indirekt, gleichsam durch eine Brücke von Ammoniakmolekülen, verbunden sind.

Diese Ansicht schliesst sich in jeglicher Hinsicht gut an die beobachteten Thatsachen an, steht jedoch nicht in Einklang mit der neueren

Theorie von der elektrolytischen Dissociation, nach der jedes Metallsalz in wässeriger Lösung in seine Ionen gespalten ist.

Die zwischen der Wirkung von Ammoniak und Wasser entwickelte Parallele hebt diesen Widerspruch auf; danach beruht die Ionisierung in wässriger Lösung auf einer vorhergehenden Hydratbildung; kann diese letztere nicht eintreten, so tritt auch keine elektrolytische Dissociation ein.

Hydratbildung und Metallammoniaksalzbildung sind Prozesse gleicher Ordnung, in wässriger Lösung sind als positive Ionen Metallammoniak- und Metallwasserkomplexe anzunehmen. Die Richtigkeit dieser Ableitungen musste auf physikalischem Wege durch Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit bewiesen werden können. Es musste zunächst ein Vergleich angestellt werden zwischen den Luteosalzen mit sechs Ammoniakmolekülen und denjenigen Verbindungen, welche aus den Luteosalzen durch teilweisen Ersatz der Ammoniakmoleküle durch Wassermoleküle entstehen. Der Dissociationsgrad derselben, welcher in der elektrolytischen Leitfähigkeit zum Ausdruck gelangt, sollte keine wesentlichen Unterschiede aufweisen. Zweitens mussten solche Verbindungen zum Vergleich herangezogen werden, in denen durch Austritt von Ammoniak- resp. Wassermolekülen ein Teil der negativen Komplexe, nach chemischen Reaktionen zu schliessen, ihre Eigenschaft, als Ionen zu wirken, verloren haben. In der molekularen Leitfähigkeit solcher Verbindungen musste dies unzweideutig zum Ausdruck gelangen.

Eine der Hauptfragen, welche schon in der früher erwähnten Abhandlung die Basis der Diskussion bildete, ist die Frage nach der Art und Weise, wie die Ammoniak- resp. Wassermoleküle die indirekte Bindung zwischen Metall und Säurerest vermitteln, da sie eng verknüpft ist mit der Frage nach der Konstitution dieser Verbindungen.

Entwickelungen, deren Wiedergabe hier zu weit führen würde, führten Jörgensen für die Praseosalze, in denen nur noch einer von den drei negativen Komplexen als Ion wirkt, zur Formel

$$Co\begin{cases} NH_3 - NH_3 - NH_3 - NH_3 - X \\ X \\ X \end{cases}$$

und aus dieser musste man für die noch ein Molekül Ammoniak weniger enthaltenden Verbindungen $Co\,{}^{(NH_3)_3}_{X_3}$ die Formel

$$Co\begin{cases} NH_3 - NH_3 - NH_3 - X \\ X \\ X \end{cases}$$

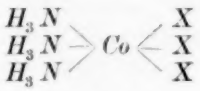
ableiten. Die chemischen Eigenschaften zwingen uns jedoch, in diesen

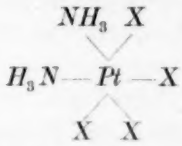
Verbindungen sämtlichen negativen Resten die Eigenschaft, als Ionen zu wirken, abzusprechen, d. h. führen zur Annahme, dass alle drei Säurereste direkt mit dem Metallatom verbunden sind.

Analog diesen Verbindungen, welche sich von dreiwertigen Metallen ableiten, wie $Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\(NO_2)_3\end{matrix}$, verhalten sich zwei isomere Verbindungen $Pt\begin{matrix}(NH_3)_2\\Cl_2\end{matrix}$, welche sich vom zweiwertigen Platin, und ebenso zwei isomere Verbindungen $Pt\begin{matrix}(NH_3)_2\\Cl_4\end{matrix}$, welche sich vom vierwertigen Platin ableiten.

Die Konstitution dieser Verbindungen muss sich auf physikalischem Wege bestimmen lassen; diese Verbindungen sollen, wenn die neuen vorgeschlagenen Formeln richtig sind, Nichtleiter sein, d. h. in wässriger Lösung nicht elektrolytisch dissociiert sein.

Trifft das letztere zu, so können die Ammoniakmoleküle unmöglich nach der von Blomstrand, Cleve, Jörgensen verteidigten Anschauung verbunden sein, sie müssen vielmehr, da in diesem Falle sämtliche negative Gruppen direkt mit dem Metallatom verbunden sind, ebenfalls in direkter Bindung mit dem Metallatom stehen, entsprechend den Formeln





Damit ist aber dann der Beweis erbracht für die Fähigkeit der Metallatome, Bindungen einzugehen, welche nicht durch sogenannte Valenzen bedingt sind, eine experimentelle Basis geschaffen für die Annahme von Verbindungen, welche bedingt werden durch die in der Koordinationszahl zum Ausdruck gelangende Bindefähigkeit der Atome.

Da aus den zuletzt betrachteten Verbindungen (in denen kein Säurerest mehr als Ion wirkt) durch Substitution der Ammoniakmoleküle durch Säurereste komplexe Säureradikale entstehen, so ist auch für diese die Konstitution festgestellt; die komplexen Säureradikale müssen aber dann ihrerseits als selbständige Ionen auftreten können, was auch wieder durch die elektrolytische Leitfähigkeit nachgewiesen werden kann [1]).

[1]) In dieser Zeitschr. **10**, 580 hat J. Petersen über Bestimmungen der Leitfähigkeiten von Metallammoniaksalzen berichtet. Die von ihm berechneten Werte von i konnten für die Beantwortung der von uns behandelten Fragen nicht verwendet werden.

Alle erwähnten Punkte sind der experimentellen Prüfung unterworfen worden, und überall hat sich eine gute Übereinstimmung mit der Theorie ergeben; gleichzeitig konnten Erfahrungen gesammelt werden, welche auf den Dissociationsvorgang in wässriger Lösung neues Licht werfen.

Experimenteller Teil.

Die Untersuchungsmethode war diejenige von Kohlrausch, in der Anordnung, welche Ostwald vorgeschlagen hat.

Die Versuchstemperatur war 25°.

Die angegebenen Leitfähigkeiten sind nicht wie üblich auf äquivalente Mengen bezogen, es wurden vielmehr stets Lösungen hergestellt, welche in einer gewissen Anzahl Liter das Molekulargewicht der Verbindungen enthielten. Diese Versuchsanordnung bot den Vorteil aus den für die molekulare Leitfähigkeit erhaltenen Werten sofort die Anzahl Ionen, in welche sich die Verbindung gespalten hatte, ableiten zu können.

Die für μ_1 und μ_2 angegebenen Werte sind im allgemeinen für Lösungen von Proben verschiedener Darstellungen.

I. Über die Beziehungen der Funktionen des Ammoniaks und des Wassers in Metallammoniakverbindungen.

In den Luteosalzen $M(NH_3)_6X_3$ verdanken die negativen Reste ihre Eigenschaft, als Ionen zu wirken, den Ammoniakmolekülen. Nach den Untersuchungen von Jörgensen wird durch Ersatz von Ammoniak durch Wasser an dieser Eigenschaft prinzipiell nichts geändert, obwohl ein gradueller Unterschied, bedingt durch die elektrochemisch verschiedenen Moleküle NH_3 und H_2O, deutlich zum Ausdruck kommt. Es war zu erwarten, dass diese Beziehungen auch im molekularen Leitungsvermögen sich zeigen würden.

Dies ist in der That der Fall, wie aus folgender Zusammenstellung der molekularen Leitfähigkeiten von Luteo-, Roseo- und Tetraminroseokobaltbromid hervorgeht.

Luteokobaltbromid $[Co(NH_3)_6]Br_3$.

v	μ_1	μ_2	μ (Mittel)
125	341·2	346·4	343·8
250	373·2	382·9	378·0
500	395·1	408·0	401·6
1000	426·4	427·4	426·9
2000	438·1	446·3	442·2

Roseokobaltbromid $\left[Co\begin{pmatrix}NH_3)_5\\H_2O\end{pmatrix}\right]Br_3$.

v	μ_1	μ_2	μ (Mittel)
125	—	333·6	333·6
250	368·2	362·6	365·4
500	393·8	386·9	390·3
1000	415·1	410·7	412·9
2000	437·6	435·2	436·4

Tetraminroseokobaltbromid $\left[Co\begin{pmatrix}NH_3)_4\\(H_2O)_2\end{pmatrix}\right]Br_3$.

125	326·0	325·0	325·5
250	356·5	353·0	354·8
500	381·5	378·1	379·8
1000	400·3	398·7	399·5
2000	417·4	417·4	417·4

Wie aus den Zahlen leicht ersichtlich ist, sind die für die Leitfähigkeiten der drei Salze erhaltenen Werte von derselben Grössenordnung, ein Unterschied tritt nur darin hervor, dass der Ersatz von einem Ammoniak- durch ein Wassermolekül jedesmal eine geringe Abnahme der Leitfähigkeit bedingt, was wohl in der Schwächung des positiven Charakters des Metallammoniakradikals seine Erklärung findet. Sowohl auf chemischem als auch auf physikalischem Wege gelangt man also zu demselben Resultat.

II. Über die Funktionsänderung negativer Radikale in Metallammoniaksalzen.

Die physikalische Untersuchung von Verbindungen, in denen, nach chemischen Thatsachen zu schliessen, nur noch ein Teil der negativen Reste sich als Ionen verhalten, erschien vom Standpunkte der Dissociationslehre von Interesse, da nach der letzteren die Reaktionsfähigkeit bekanntlich durch die Dissociation bedingt wird. Zunächst mögen die Werte der molekularen Leitfähigkeiten zweier solcher Verbindungen gegeben werden. Die erste: das Bromopurpureokobaltbromid $\left(Co\begin{pmatrix}NH_3)_5\\Br\end{pmatrix}\right)Br_2$ kann aufgefasst werden, als entstanden aus Luteobromid durch Verlust eines NH_3-Moleküls oder aus Roseokobaltbromid durch Verlust eines Wassermoleküls. Praktisch wird es in der That auf letztere Art dargestellt, z. B. durch Erhitzen des Roseobromids, bis das H_2O-Molekül ausgetreten ist.

Bromopurpureokobaltbromid $\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\Br\end{matrix}\right]Br_2$.

v	μ_1	μ_2	μ (Mittel)
250	229·8	231·1	230·5
500	244·7	244·7	244·7
1000	257·6	257·6	257·6
2000	266·5	269·7	268·1

Die zweite untersuchte Verbindung ist Xanthokobaltbromid $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\NO_2\end{matrix}\right)Br_2$; dasselbe ist noch nicht beschrieben; es wurde dargestellt aus dem Jodid durch öfteres Fällen dessen wässeriger Lösung mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure.

Kobaltbestimmung.

Angewandte Substanz: 0·3542 Gef. $Co = 16·74\%$
Gef. $CoSO_4$: 0·1558 Ber. $Co = 16·84\%$.

Es bildet weingelbe kleine Krystalle, die vielleicht regulär sind, in kaltem Wasser ist es ziemlich leicht löslich. Das Xanthokobaltbromid können wir uns aus dem oben erwähnten Bromopurpureokobaltbromid dadurch entstanden denken, dass das nicht mehr als Ion wirkende Bromatom durch die Nitritogruppe ersetzt wurde.

v	μ_1	μ_2	μ (Mittel)
250	205·6	206·0	205·8
500	223·5	225·8	224·6
1000	234·9	238·7	236·8
2000	246·5	247·7	247·1

Die beobachteten molekularen Leitfähigkeiten dieser beiden Salze zeigen zunächst beim Vergleich mit denjenigen der Luteo- und Roseosalze, in welch durchgreifender Weise die molekulare Leitfähigkeit der Verbindungen durch den Austritt des Ammoniak- respektive Wassermoleküls geändert worden ist. Zum Vergleich seien dieselben zusammengestellt:

Verdünnung	Luteosalz	Roseosalz	Br. Purpureosalz	Xanthosalz
250	378·0	365·4	230·5	205·8
500	401·6	390·3	244·7	224·6
1000	426·9	412·9	257·6	236·8
2000	442·2	436·4	268·7	247·1

Die molekulare Leitfähigkeit fällt durch diesen Austritt in den Anfangsgliedern um mehr als 100 Einheiten, der Unterschied verschärft sich aber noch bedeutend bei grösserer Verdünnung. In erster Annäherung kann man sagen, dass die molekulare Leitfähigkeit ent-

sprechend dem Verschwinden eines der drei negativen Ionen um etwa $\frac{1}{3}$ des Gesamtbetrages vermindert wird.

Die aus chemischen Thatsachen abgeleitete Folgerung, dass direkt mit dem Metallatom verbundene negative Reste keine Ionen sind, findet sich also vollständig bestätigt. In der Differenz der molekularen Leitfähigkeiten von Bromopurpureokobaltbromid und Xanthokobaltbromid zeigt sich ein Einfluss der Natur des direkt an das Metallatom geketteten negativen Restes auf die indirekt damit verbundenen, und es wird interessant sein, diese Abhängigkeit später genau zu verfolgen.

Es erschien von Wert ein Purpureosalz zu untersuchen, in dem ein Teil des Ammoniaks durch Wasser ersetzt ist. Wir wählten hierzu Bromotetraminpurpureobromid

$$\begin{pmatrix} (NH_3)_4 \\ Co\,(H_2O) \\ Br \end{pmatrix} Br_2.$$

Man erhält diese Verbindung leicht durch Zersetzen von Karbonatotetraminkobaltbromid $\begin{pmatrix} CO_3 \\ (NH_3)_4 \end{pmatrix} Br$ mit mässig konzentrierter Bromwasserstoffsäure.

Löst man Bromotetraminpurpureobromid in Wasser, so erhält man zunächst eine rein violette Lösung; die Farbe ändert sich jedoch rasch und geht schliesslich in rosa über.

Bei der Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit stiessen wir auf eine auffällige Erscheinung.

Die molekulare Leitfähigkeit ändert sich äusserst rasch mit der Zeit; sie nimmt sehr schnell zu, um nach einem bestimmten Zeitintervall konstant zu werden. Der niedrigste Wert, den wir beobachten konnten, war für

$$v = 125 \qquad \mu = 282{\cdot}3.$$

Dieser Wert liegt nun zwar bedeutend höher, als der für Bromopurpureobromid beobachtete, doch lässt sich aus der ausserordentlich raschen Zunahme desselben mit der Zeit schliessen, dass man bei einer praktisch nicht ausführbaren Bestimmung, bei der Lösung der Substanz in Wasser und Bestimmung des Widerstandes innerhalb eines sehr kurzen Zeitintervalls erfolgen müsste, zu einem Wert gelangen würde, der dem für Bromopurpureokobaltbromid erhaltenen entsprechen würde.

Nach etwa $\frac{1}{2}$—$\frac{3}{4}$stündigem Verweilen der Lösung im Thermostaten hat dieselbe eine reine Rosafarbe angenommen, und die Leitfähigkeit ist konstant geworden.

Die beobachteten Werte sind folgende:

v	μ_1	μ_2	μ (Mittel)
125	320·0	320·8	320·4
250	350·3	348·4	349·4
500	375·3	379·2	377·3
1000	394·6	396·2	395·4
2000	412·5	414·7	413·6

Auf die Frage, welcher Art die durch den Farbenwechsel und das Wachsen der Leitfähigkeit angedeutete Veränderung des Tetraminpurpureosalzes ist, erhält man eine klare Antwort durch Vergleich der obigen Schlusswerte mit denen der molekularen Leitfähigkeit von Tetraminroseokobaltbromid.

Zum Vergleich seien dieselben hier nebeneinander gestellt.

v	Bromotetramin-purpureobromid	Tetraminroseobromid
125	320·4	325·5
250	349·4	354·8
500	377·3	379·8
1000	395·4	399·5
2000	413·6	417·4

Wie aus den Zahlen ersichtlich ist, weichen die Werte der Leitfähigkeiten nicht mehr voneinander ab, als dies bei verschieden dargestellten Proben derselben Substanz zu erwarten ist, und wir erhalten damit eine einfache Erklärung für die gemachten Beobachtungen.

Die mit der Zeit rasch steigende molekulare Leitfähigkeit wird bedingt durch eine auf einen längeren Zeitraum sich erstreckende Ionisierung des zunächst nicht als Ion wirkenden negativen Radikals. Der Eintritt des Wassers in das Purpureoradikal, d. h. die Überführung desselben in Roseoradikal, ist ein mit der Zeit verlaufender Prozess, und da die durch diesen Prozess bedingte veränderte Stellung des negativen Radikals eine Ionisierung desselben erlaubt, welche vorher nicht eintreten konnte, so ergiebt sich in der Veränderung der Leitfähigkeit ein genaues Bild des Verlaufs dieses Prozesses. Diese Beobachtung liefert eine willkommene Stütze für die Ansicht, dass der Ionisierung der Bestandteile eines Salzes die Hydratbildung vorangeht, denn der beim Übergang von Purpureosalz in Roseosalz durch den Eintritt des Wassers charakterisierte Prozess ist genau derselbe, den wir beim Auflösen eines wasserfreien Salzes in Wasser beobachten, d. h. eine Hydratation. Ein ganz analog mit der Zeit verlaufender Ionisierungsprozess wurde bei der Untersuchung des Bromopraseokobaltbromids beobachtet.

Das Bromopraseokobaltbromid wurde nach einer Methode dargestellt, welche derjenigen nachgebildet ist, nach der die Purpureosalze aus den Roseosalzen erhalten werden.

Ausgegangen wurde von Tetraminroseokobaltbromid. Dasselbe wird mit mässig konzentrierter Bromwasserstoffsäure übergossen und nun so lange zum Sieden erhitzt, bis der anfangs missfarbige Niederschlag rein grün geworden ist. Der Bildungsprozess ist folgender.

$$\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(H_2O)_2\end{matrix}\right)Br_3 = \left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Br_2\end{matrix}\right)Br + 2\,H_2O.$$

Löst man Bromopraseokobaltbromid in Wasser, so ist die Farbe der Lösung zunächst hellgrün, wird schnell missfarbig, um farblos und schliesslich rosa zu werden. Hand in Hand mit dieser Farbenänderung geht ein ungemein rasches Steigen der Leitfähigkeit, wie folgende Beobachtungsreihe[1]) zeigt:

Verdünnung 500 Liter:

Nach erfolgter Lösung sofort gemessen	μ = 190·6
„ 5 Min. nach der ersten Messung	288·0
„ 10 „ „ „ „ „	325·5
„ 15 „ „ „ „ „	340·7
„ 20 „ „ „ „ „	347·8
„ 40 „ „ „ „ „	363·5

Da die Lösung des Praseobromids in Wasser ziemlich langsam erfolgt, so wird schon der erste beobachtete Wert von dem theoretischen Anfangswert bedeutend abweichen. Um einen Anhaltspunkt für die wirkliche Grösse dieses letzteren zu erhalten, bestimmten wir die Leitfähigkeit von Karbonatotetraminkobaltbromid $\left(Co\begin{matrix}CO_3\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)Br$, welches in wässriger Lösung längere Zeit vollständig beständig ist. Für dasselbe wurden folgende Werte erhalten:

Karbonatotetraminkobaltbromid $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\CO_3\end{matrix}\right)Br$.

v	μ_1	μ_2	μ (Mittel)
125	98·15	99·01	98·58
250	100·9	101·7	101·3
500	103·4	103·6	103·5
1000	106·2	105·8	106·0
2000	111·5	112·1	111·8

[1]) Diese Beobachtungsreihe ist nicht absolut genau, nur approximativ. Die Lösung verblieb in der Zwischenzeit der Beobachtungen im Thermostaten unter dem Einfluss des Wechselstromes.

Der beim Praseosalz zuerst beobachtete Wert liegt also schon bedeutend höher als der theoretisch zu erwartende, statt etwa 100 wurde 190·6 gefunden. Andererseits erreicht derselbe jedoch bei weitem nicht denjenigen, welcher beim Vorhandensein von zwei Säureionen gefunden würde, und der sich aus der Bestimmung beim Purpureobromid zu 244·7 ergiebt. Der gefundene Wert liegt zwischen den beiden, was leicht erklärlich ist.

Von Wichtigkeit erschien auch hier wieder die Bestimmung der Leitfähigkeit beim Endzustande. Die beobachteten Daten sind folgende:

v	μ	μ_1	μ_2 (Mittel)
500	379·0	380·2	379·6
1000	401·6	403·9	402·7
2000	416·8	415·0	415·9

Es zeigt sich also auch hier wieder, dass der Endzustand durch die Ionisierung der drei Säurereste bedingt wird, was chemisch ausgedrückt die vollständige Umwandlung des Praseosalzes in Tetraminroseosalz bedeutet:

$$\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Br_2\end{matrix}\right) Br + 2\,H_2O = \left(Cr\begin{matrix}(NH_3)_4\\(H_2O)_2\end{matrix}\right) Br_3.$$

Zum Vergleich seien die bei derselben Verdünnung beobachteten molekularen Leitfähigkeiten von Tetraminroseobromid, beim Endzustande von Tetraminpurpureobromid und beim Endzustande von Praseobromid nebeneinander aufgeführt.

v	Tetraminroseobromid	Endzustand von Tetraminpurpureobromid	Endzustand von Praseobromid
500	379·8	377·3	379·6
1000	399·5	395·4	402·7
2000	417·4	413·6	415·9

Die Werte stimmen somit vollständig überein, und diese Übereinstimmung bietet eine gute Stütze für den Satz, dass für die Ionisierung der Bestandteile des Metallsalzes die Hydratbildung die erste Bedingung ist.

Zur weiteren Bekräftigung dieses Satzes und zur Begründung der früher für die Metallammoniaksalze vorgeschlagenen Konstitutionsformeln wurden nun solche Verbindungen in den Kreis der Untersuchung gezogen, in denen nach der Theorie sämtliche negative Komplexe direkt an das Metallatom gebunden sind, d. h. Verbindungen, in denen kein Säurerest mehr die Fähigkeit sich zu ionisieren besitzt.

III. Über nichtleitende Metallsalze.

Untersucht wurden folgende Verbindungen:

Hexaminkobaltnitrit $Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\(NO_2)_3\end{matrix}$;

Platosammin- und Platosemidiamminchlorid $Pt\begin{matrix}(NH_3)_2\\Cl_2\end{matrix}$;

Platiniammin- und Platinisemidiamminchlorid $Pt\begin{matrix}(NH_3)_2\\Cl_4\end{matrix}$.

Hexaminkobaltnitrit $Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\(NO_2)_3\end{matrix}$ wurde nach der Vorschrift von Erdmann dargestellt und bildete grosse, schön ausgebildete, gelbbraune Nadeln.

Eine Kobaltbestimmung ergab:

Ang. Subst.	0·1669	Gef.	$Co = 23·82\%$
Gef. $CoSO_4$	0·1045	Ber.	$Co = 23·76\%$

Für die molekulare Leitfähigkeit wurden folgende Werte erhalten:

v	μ_1	μ_2	μ (Mittel)
250	6·68	6·73	6·71
500	7·43	7·43	7·43

Diese Zahlen bestätigen in überraschender Weise den aus dem chemischen Verhalten der Verbindung abgeleiteten Schluss in Bezug auf Konstitution des Hexaminkobaltnitrits.

Um dem Einwand zu begegnen, dass das Radikal der salpetrigen Säure sich überhaupt nicht als Ion verhalten könne (bis jetzt sind, soviel wir finden konnten, Nitrite auf ihre Leitfähigkeit nicht untersucht worden), stellten wir zum Vergleich Luteokobaltnitrit und Xanthokobaltnitrit aus den entsprechenden Bromiden, durch längeres Stehen mit Silbernitrit dar. Im folgenden sind die für die molekularen Leitfähigkeiten dieser Verbindungen erhaltenen Werte zusammengestellt:

Luteokobaltnitrit $[Co(NH_3)_6](NO_2)_3$.

v	μ_1	μ_2	μ (Mittel)
125	323·3	324·6	324·0
250	368·6	369·0	368·8
500	390·5	392·9	391·7
1000	420·8	423·0	421·9
2000	437·0	443·2	440·1

Xanthokobaltnitrit $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\NO_2\end{matrix}\right)(NO_3)_2$.

250	205·3	207·0	206·1
500	224·7	225·5	225·1
1000	233·5	235·3	234·4
2000	242·2	243·4	242·8

Die Nitrite leiten also im grossen und ganzen wie die Bromide, die Leitfähigkeiten der Nitrite sind nur wenig kleiner als diejenigen der Bromide.

Die ungemein geringe Leitfähigkeit des Hexaminkobaltnitrits kann also nur durch die direkte Bindung der drei Nitritgruppen bedingt werden, und es ist damit ein entscheidender Beweis geliefert für die für dasselbe aufgestellte Konstitution und für die Ansicht, dass direkt an das Metallatom gebundene Säurereste nur dann als Ionen wirken können, wenn das Metallsalz befähigt ist, ein Hydrat zu bilden. In der früher erwähnten Abhandlung wurde im Gegensatz zu den herrschenden Ansichten, welche den Platosemidiamminverbindungen die Formel $Pt\begin{matrix}NH_3-NH_3-X\\X\end{matrix}$ mit einem ionisierbaren negativen Rest, den Platosamminverbindungen die Formel $Pt\begin{matrix}NH_3-X\\NH_3-X\end{matrix}$ mit zwei ionisierbaren Säureresten zuschreiben, für beide die Formel $\begin{matrix}X\\X\end{matrix}Pt\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix}$ mit keinem ionisierbaren Säurerest aufgestellt; ihre Isomerie wurde als eine geometrische aufgefasst.

Die Streitfrage musste sich durch Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit lösen lassen.

Platosemidiamminchlorid.

Um ein rasches Arbeiten zu ermöglichen musste eine Verdünnung von 1000 Liter angewandt werden.

Bei raschem Lösen des Platosemidiamminchlorids, was durch Schütteln erreicht wird, und sofort erfolgender Bestimmung ergab die molekulare Leitfähigkeit den Wert $v = 1000$ Liter

$$\mu = 1{\cdot}17.$$

Platosemidiamminchlorid leitet also absolut nicht, in vollständiger Übereinstimmung mit der aufgestellten Formel.

Analog wie beim Tetraminpurpureokobaltbromid und beim Praseokobaltbromid bewirkt jedoch auch hier das Wasser mit der Zeit eine Ionisierung, was aus folgender Beobachtungsreihe hervorgeht:

Verdünnung 1000 Liter:

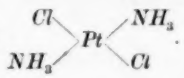
2	Min.	nach	der	ersten	Messung	1·81
4	„	„	„	„	„	2·41
10	„	„	„	„	„	2·61
15	„	„	„	„	„	4·33
30	„	„	„	„	„	11·03
180	„	„	„	„	„	21·87

Beim weiteren Stehen ändert sich dieser Schlusswert nicht mehr; derselbe erreicht somit bei weitem nicht denjenigen Wert, welcher bei vollständiger Ionisierung eines Chloratoms zu erwarten wäre; es tritt vielmehr in wässriger Lösung ein Gleichgewichtszustand ein, der wahrscheinlich bedingt wird durch die Wassermenge.

Die Neigung des Platins sich zu hydratisieren, in Gemeinschaft mit der ionisierenden Kraft des Wassers, überwindet also das Bindebestreben zwischen Platin und Chlor nur teilweise; der Gleichgewichtszustand ist, wie schon erwähnt, abhängig von der Wassermenge; verdampft man das Wasser, so erhält man die ursprüngliche Verbindung zurück.

Die Untersuchung des Platosamminchlorids stösst auf eine experimentelle Schwierigkeit, welche das Resultat weniger günstig gestaltet als beim Platosemidiamminchlorid.

Dasselbe ist nämlich in Wasser so ausserordentlich langsam löslich, dass die Lösungen nur durch längeres Erwärmen erhalten werden können; dadurch wird es aber unmöglich den Anfangswert der Leitfähigkeit zu bestimmen. Im übrigen verhält es sich genau wie das Platosemidiamminchlorid, es entsteht ein Gleichgewichtszustand, der fast denselben Wert hat wie beim Platosemidiamminchlorid. —

Platosamminchlorid 

v	μ_1	μ_2	μ
500	22·61	—	22·61
1000	22·68	22·16	22·42

Dass diese Werte, trotz ihrer Höhe, dennoch in Übereinstimmung sind mit der aufgestellten Formel, ist klar; auf keinen Fall kann angenommen werden, dass in dieser Verbindung die beiden Chloratome in wässriger Lösung ionisiert sind, wie es nach der Formel von Cleve-Jörgensen zu erwarten ist.

Um den Wert zu bestimmen, welchen die molekulare Leitfähigkeit in diesem Falle haben müsste, wurde die Leitfähigkeit des Platodiamminchlorids, in dem nach der Theorie zwei ionisierbare Chloratome vorhanden sind, bestimmt.

Platodiamminchlorid $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$.

v	μ_1	μ_2	μ
500	249·9	245·2	247·6
1000	261·0	260·6	260·8
2000	269·5	264·9	267·2

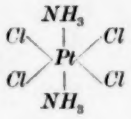
Die gefundenen Werte sind also mehr als zehnmal so gross.

Die obige Ansicht, dass der hohe Wert der Leitfähigkeit des Platosamminchlorids durch die, zur Lösung notwendige, längere Einwirkung des Wassers bedingt werde, wird in bester Weise unterstützt durch die Leitfähigkeit des Platiniamminchlorids, welches aus Platosamminchlorid durch Addition zweier Chloratome entsteht.

Dem Platiniamminchlorid kommt nach Cleve-Jörgensen die Formel $\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!>\!Pt\!<\!\begin{matrix} NH_3 - Cl \\ NH_3 - Cl \end{matrix}$ zu, mit zwei leicht ionisierbaren Chloratomen, nach unserer Ansicht besitzt es die Formel $Pt\begin{matrix} Cl_4 \\ (NH_3)_2 \end{matrix}$, enthält also kein ionisierbares Chloratom.

Entsprechend dieser Formel verhält sich denn auch die Verbindung in Bezug auf Leitfähigkeit. Möglichst rasch in Wasser gelöst erhält man für Platiniamminchlorid in einer Verdünnung von 1000 Liter als molekulares Leitvermögen $\mu = 3{\cdot}52$.

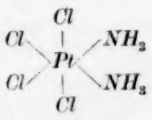
Platiniamminchlorid ist also kein Elektrolyt, enthält kein Chloratom als Ion und infolgedessen kann auch das Platosamminchlorid, aus dem es entsteht, kein Chlor als Ion erhalten. Auch in dieser Lösung macht sich die dissociierende Wirkung des Wassers mit der Zeit wachsend geltend, wie aus folgender Versuchsreihe hervorgeht.

Platiniamminchlorid  Verdünnung 1000 Liter.

Erste Messung	$\mu = 3{\cdot}52$		Nach	10 Min.	14·92
Nach	1 Min.	4·43	„	15 „	20·15
„	4 „	8·17	„	20 „	23·88
„	7 „	11·95	„	60 „	33·40.

Es strebt also auch hier die Lösung einem, wahrscheinlich mit der Wassermenge wechselnden, Gleichgewichtszustand zu.

Analog verhält sich auch Platinisemidiamminchlorid, wie folgende Versuchsreihe deutlich zeigt.

Platinisemidiamminchlorid  Verdünnung 1000 Liter.

1. Lösung. Anfangswert $\mu = 6{\cdot}99$.

Nach	2 Min.	9·02	Nach	10 Min.	16·63
„	4 „	11·04	„	15 „	20·52
„	7 „	14·62			

2. Lösung.	v	μ
	1000	3·08
	2000	7·94[1])

Durch die Bestimmung der molekularen Leitfähigkeiten der betrachteten Verbindungen sind somit die früher entwickelten Ansichten über die Dissociationserscheinungen und die Konstitution der Metallammoniaksalze als wohl begründet zu betrachten.

Die Isomerie der Verbindungen $Pt\begin{matrix}(NH_3)_2\\Cl_2\end{matrix}$ und $Pt\begin{matrix}(NH_3)_2\\Cl_4\end{matrix}$ kann nur eine geometrische Isomerie sein.

Es wurde im weiteren früher entwickelt, dass zwischen Metallammoniaksalzen und sogenannten Doppelsalzen vollständige Übergangsreihen bestehen, welche durch folgende Formeln wiedergegeben werden können, wobei die ausserhalb der grossen Klammern stehenden Gruppen die Eigenschaft, als Ionen zu wirken, besitzen.

$\left(\begin{matrix}III\\M(NH_3)_6\end{matrix}\right)X_3$	$\left(\begin{matrix}IV\\M(NH_3)_6\end{matrix}\right)X_4$	
$\left(M\begin{matrix}(NH_3)_5\\X\end{matrix}\right)X_2$	$\left(M\begin{matrix}(NH_3)_5\\X\end{matrix}\right)X_3$	$\left(M(NH_3)_4\right)X_2$
$\left(M\begin{matrix}(NH_3)_4\\X_2\end{matrix}\right)X$	$\left(M\begin{matrix}(NH_3)_4\\X_2\end{matrix}\right)X_2$	$\left(M\begin{matrix}(NH_3)_3\\X\end{matrix}\right)X$
$\left(M\begin{matrix}(NH_3)_3\\X_3\end{matrix}\right)$	$\left(M\begin{matrix}(NH_3)_3\\X_3\end{matrix}\right)X$	$\left(M\begin{matrix}(NH_3)_2\\X_2\end{matrix}\right)$
$\left(M\begin{matrix}(NH_3)_2\\X_4\end{matrix}\right)R$	$\left(M\begin{matrix}(NH_3)_2\\X_4\end{matrix}\right)$	$\left(M\begin{matrix}NH_3\\X_3\end{matrix}\right)R$
$\left(M\begin{matrix}NH_3\\X_5\end{matrix}\right)R_2$	$\left(M\begin{matrix}NH_3\\X_5\end{matrix}\right)R$	$\left(MX_4\right)R_2$
$(MX_6)R_3$	$(MX_6)R_2$.	

[1]) Eine weitere Beobachtung, deren eingehende Untersuchung später erfolgen soll, wurde bei der Untersuchung des Platiniamminchlorids gemacht. Es zeigte sich nämlich, dass der Gleichgewichtszustand viel schneller eintritt unter dem Einfluss des Wechselstromes als durch blosses Verweilen im Thermostaten.

Folgendes sind die Vergleichswerte:

Verdünnung 1000 Liter.

Unter dem Einfluss des Wechselstromes		Beim Verweilen im Thermostaten	
Nach 10 Min.	$\mu = 16·63$	Nach 1 Stunde	$\mu = 4·90$
„ 15 „	$\mu = 20·52$	„ 24 „	$\mu = 27·24$.

Verbindungen, wie

$$\left(Co\begin{matrix}(NO_2)_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right)K; \qquad \left(Pt\begin{matrix}Cl_5\\NH_3\end{matrix}\right)K; \qquad \left(Pt\begin{matrix}Cl_3\\NH_3\end{matrix}\right)K$$

werden bis jetzt als Doppelsalze aufgefasst, also

$$\left(Co\begin{matrix}(NO_2)_3\\(NH_3)_2\end{matrix}+KNO_2\right); \quad \left(Pt\begin{matrix}Cl_4\\NH_3\end{matrix}+KCl\right), \quad \left(Pt\begin{matrix}Cl_2\\NH_3\end{matrix}+KCl\right),$$

während sie nach unserer Auffassung komplexe Radikale

$$\left(Co\begin{matrix}(NO_2)_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right), \qquad \left(Pt\begin{matrix}Cl_5\\NH_3\end{matrix}\right); \qquad \left(Pt\begin{matrix}Cl_3\\NH_3\end{matrix}\right)$$

enthalten, deren Existenz bedingt wird durch die Koordinatenzahl der Metallatome.

Es erschien deshalb wichtig, auch diese Verbindungen in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

IV. Über die Leitfähigkeit komplexer, NH_3 enthaltender Doppelsalze.

Für das Erdmannsche Salz $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{matrix}\right)K$ wurden folgende Werte erhalten:

v	μ_1	μ_2	μ (Mittel)
250	92·77	92·66	92·71
500	96·98	96·98	96·98
1000	99·00	99·57	99·29
2000	105·9	104·5	105·2

Für das vom zweiwertigen Platin sich ableitende Salz von Cossa $\left(Pt\begin{matrix}NH_3\\Cl_3\end{matrix}\right)K$ ergaben sich folgende Leitfähigkeiten:

v	μ_1	μ_2	μ (Mittel)
125	96·36	96·88	96·62
250	101·5	101·1	101·3
500	103·1	103·5	103·3
1000	106·5	107·1	106·8
2000	110·7	111·7	111·2

Die Werte stimmen also vollständig mit denen von Salzen überein, deren Moleküle in ein positives und ein negatives Ion zerfallen, wie z. B. Karbonatotetraminkobaltbromid, in Übereinstimmung mit der Annahme, dass die Dissociation die Ionen K und $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{matrix}\right)$ resp. K und $\left(Pt\begin{matrix}Cl_3\\NH_3\end{matrix}\right)$ bildet.

Etwas abweichend davon verhält sich das zweite Salz von Cossa $\left(Pt\begin{matrix}Cl_5\\NH_3\end{matrix}\right)K$.

In einer Verdünnung von 125 Liter sofort gemessen, ergab sich die Leitfähigkeit $\mu = 108{\cdot}5$, also nahe übereinstimmend mit den für die anderen Salze beobachteten Werten.

Mit der Zeit nimmt aber hier die Leitfähigkeit bedeutend zu, wie aus folgender Beobachtungsreihe hervorgeht.

$\left(Pt\begin{matrix}NH_3\\Cl_5\end{matrix}\right)K$. Verdünnung 125 Liter.

Nach dem vollständigen Lösen sofort gemessen $\mu = 108{\cdot}5$.

1 Min.	nachher	114·4
5 „	„	130·7
10 „	„	141·6
20 „	„	175·8
30 „	„	190·4
360 „	„	211·8.

Primär tritt also eine normale Dissociation in die Ionen $\left(Pt\begin{matrix}Cl_5\\NH_3\end{matrix}\right)$ und K ein; die mit der Zeit zunehmende Leitfähigkeit wird wohl auf einen bestimmten Zerfall des primären Ions $\left(Pt\begin{matrix}Cl_5\\NH_3\end{matrix}\right)$ zurückzuführen sein, doch kann man nach den bis jetzt gemachten Beobachtungen nicht entscheiden, in welcher Weise dieser Zerfall stattfindet.

Um einen möglichst vollständigen Überblick über den Wechsel der molekularen Leitfähigkeit in den angeführten Übergangsreihen zu ermöglichen, wurde noch die Leitfähigkeit folgender Verbindungen bestimmt.

1. Chlorid der Base von Drechsel $(Pt(NH_3)_6)Cl_4$.

In dieser Verbindung sollen nach der Theorie alle vier Chloratome leicht ionisierbar sein, was die Beobachtung denn auch vollständig bestätigt hat.

$(Pt(NH_3)_6)Cl_4$.

v	μ_1	μ_2	μ (Mittel)
250	—	432·5	432·5
500	481·4	486·4	483·9
1000	522·1	523·8	522·9
2000	553·2	553·8	553·5

2. Platinidiamminchlorid.

Im Platindiamminchlorid $(Cl_2\,Pt(NH_3)_4)Cl_2$ sollen zwei Chloratome ionisierbar, zwei nicht ionisierbar sein, auch damit stimmen die Leitfähigkeiten.

$$\left(Pt\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right)Cl_2.$$

v	μ_1	μ_2	μ (Mittel)
1000	226·3	231·4	228·9
2000	238·5	242·8	240·6

3. Kaliumplatochlorid K_2PtCl_4.

250	251·6	251·6	251·6
500	260·8	260·0	260·4
1000	268·0	267·2	267·6
2000	279·3	279·3	279·3

Diese Werte sind in Übereinstimmung mit denen, welche bei Annahme eines Zerfalls in die Ionen $(PtCl_4)$ und $2K$ zu erwarten sind.

Kaliumplatinchlorid verhält sich nach der Messung von P. Walden (Diese Zeitschr. **2**, 76) ganz analog, wie aus folgenden Werten hervorgeht:

v	μ
256	245·4
512	251·4
1024	256·8

Nach dieser durchgehend guten Übereinstimmung der erhaltenen Resultate mit den theoretisch zu erwartenden können wir die aus der Annahme der Koordinationszahl sich ergebende Konstitutionslehre der komplexeren anorganischen Verbindungen (Hydrate, Metallammoniaksalze und Doppelsalze) als gut begründet betrachten; wir werden bald weiteres Material zur Beurteilung der für diese Lehre massgebenden Fragen beizubringen suchen und schliessen diese erste Abhandlung, indem wir den Herrn Professoren Cossa, Hantzsch und Lunge unseren wärmsten Dank aussprechen für die uns durch Überlassung verschiedener Präparate gewährte Unterstützung.

Zürich, Laboratorium des Polytechnikums.

Über die Hypothese der Farben der Ionen[1]).

Von

Gaetano Magnanini.

Vor etwa einem Jahre habe ich in einer Abhandlung, die dieser Akademie unter dem Titel: „Über das Absorptionsvermögen gefärbter Salze mit Rücksicht auf ihre elektrische Dissociation" vorgelegt worden ist, auf die Unzulänglichkeit der von Herrn Knoblauch in einer Untersuchung über die Absorptionsspektren verdünnter Lösungen gegen die elektrische Dissociationstheorie vorgebrachten Beweise hingewiesen und über einige Versuche und Überlegungen berichtet, welche mich zu dem Schluss führten, dass auch bei Annahme der elektrischen Dissociation in wässrigen Lösungen in dem besondern Fall der gefärbten Elektrolyte (wie wir ihn bei schwefelsaurem Kupfer und Nickel und übermangansaurem Kalium haben) die Farbe oder genauer das Absorptionsvermögen unabhängig ist vom Grade der elektrischen Dissociation.

Meine Beweisführung war folgendermassen: Vergleicht man vermittelst eines Photometers zwei wässrige Lösungen, die je eine Grammmolekel schwefelsaures Kupfer im Liter enthalten und von denen die eine mit einem gleichen Volum einer doppelt grammmolekularen Lösung von Schwefelsäure vermischt ist, so beobachtet man, dass das Absorptionsvermögen, d. h. die Intensität der Färbung der beiden Lösungen, sowohl der neutralen wie der sauren, dieselbe ist. Wenn, wie es die Hypothese von Ostwald über die Farbe der Ionen will, die Farbe der Kupfersulfatlösung abhängt von der Gegenwart der Kupferionen, d. h. wenn man annimmt, dass die Farbe der Kupfersulfatlösung von dem Teile des Kupfersulfats bewirkt wird, der elektrolytisch in die Teile $\overset{+}{Cu}$ und $\overset{-}{SO_4}$ gespalten ist, dann müsste man für die beiden von mir untersuchten Lösungen einen Unterschied im Absorptionsvermögen beobachten und zwar deshalb, weil der Zusatz der Schwefelsäure zu der Kupfersulfatlösung eine Verkleinerung des Dissociationsgrades herbeiführt, mit-

[1]) Übersetzt nach Rend. d. R. Acc. d. L. vol. II, 1. sem., fasc. 8, 1893 von M. Le Blanc.

hin die Menge des dissociierten Salzes, dem gerade Ostwald die Farbewirkung zuschreibt, vermindert.

In einer Besprechung meiner Mitteilung: Diese Zeitschr. 9, 759, wendet dagegen Ostwald folgendes ein:

„Der Verfasser meint selbst, dass seine Ergebnisse kein Beweis gegen die Dissociationstheorie wären. In der That muss auch die Absorption der nichtdissociierten Molekeln in Betracht gezogen werden; üben diese in dem untersuchten Gebiete gleichfalls eine Absorption aus, was im allgemeinen wahrscheinlich ist, so betrifft die Änderung, die man beobachtet, nur den Unterschied der Absorption der Molekel und des Ions, und von diesem Unterschiede kommen bei den Versuchen wegen der starken Dissociation der Salze nur etwa 5 — 10 Prozent in Frage, so dass es wohl begreiflich erscheint, dass der schliessliche Effekt innerhalb der Versuchsfehler bleibt."

Wie man sieht nimmt also Ostwald an, dass für die von mir untersuchten Salze der nichtdissociierte Teil in dem betrachteten Spektralfelde ein Absorptionsvermögen besitzt, das ein wenig verschieden ist von dem der Ionen, d. h. von dem des dissociierten Teiles. Natürlicher ist die Annahme keines Unterschiedes im Absorptionsvermögen, d. h. dass die Ionen und das Salz die gleiche Farbe haben.

Die Hypothese der Farbe der Ionen ist der Gegenstand einer ausgedehnten Abhandlung, die Ostwald neulich veröffentlicht hat[1]). Er vergleicht gruppenweise alle von einer gefärbten Säure mit verschiedenen Basen gebildeten Salze, oder auch die Salze einer gefärbten Base mit verschiedenen Säuren und kommt zu dem bemerkenswerten Ergebnis, dass in verdünnter Lösung die Spektren verschiedener dasselbe gefärbte Ion enthaltenden Salze identisch sind. So zeigen gleiches Absorptionsspektrum die Lösungen aller Permanganate, die der Salze des Fluoresceïns, Eosins, Jodeosins, Dinitrofluoresceïns, Orcinphthaleïns, der Rosolsäure u. s. w., der Chromoxalate der blauen Reihe, ebenso die verdünnten Lösungen der verschiedenen Salze der nämlichen gefärbten Base wie des Pararosanilins, Anilinvioletts, Chrysanilins und Chrysoïdins.

Hieraus zieht Ostwald den Schluss, dass in den untersuchten Lösungen die Lichtabsorption von den darin enthaltenen Ionen und nicht von den Molekeln des gelösten Salzes bewirkt wird.

In dieser Abhandlung werde ich zeigen, dass

1. um gleichartige Absorptionsspektren verschiedener Salze zu bekommen, die Gegenwart des gleichen gefärbten Ions nicht notwendig

[1]) Über die Farbe der Ionen: Diese Zeitschr. 9, 579.

ist, und dass deshalb das experimentelle Resultat Ostwalds nicht notwendig zur Hypothese der gefärbten Ionen führt;

2. eine Änderung des Dissociationsgrades des gefärbten Salzes eine Änderung in der Färbung und der Absorptionsintensität auch dann nicht herbeiführt, wenn von den beiden Teilen des Salzes, nämlich dem dissociierten und dem nichtdissociierten Anteil, der eine zweifellos farblos ist.

Als Versuchsmaterial haben mir Violursäure und ihr Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz gedient. Die Violursäure, $C_4H_3N_3O_4$, durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Alloxan[1]) gewonnen und durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt, erscheint in Form undurchsichtiger, fast weisser Blättchen, die einen ganz schwachen Stich ins Gelbe haben. Ihre mit gewöhnlichem destilliertem Wasser bereiteten Lösungen sind immer schwach rot gefärbt. Ich bin überzeugt, dass diese Färbung von Spuren Alkali herrührt, die im destillierten Wasser infolge seiner Aufbewahrung in schlechten Glasgefässen enthalten sind. Und in der That, verwendet man zur Bereitung der Lösungen Wasser, das nach Hinzufügen von Schwefelsäure destilliert und in einem metallenen Kühler verdichtet ist, so erhält man farblose Lösungen von Violursäure, welche in grossen Schichten auch in sehr verdünnten Lösungen eine gelbliche Farbe, aber keine Andeutung einer roten zeigen.

Die Violursäure ist eine einbasische Säure und verhält sich auch in wässriger Lösung wie eine wirkliche Säure: sie rötet Lackmus und leitet genügend gut die Elektrizität. Beim Bestimmen der elektrischen Leitfähigkeit erhielt ich folgendes Resultat:

v	μ_v	$100\,m$	$100\,k$
32	10·3	2·90	0·00270
64	14·5	4·08	0·00271
128	20·4	5·75	0·00274
256	28·6	8·06	0·00276
512	39·2	11·0	0·00266
	$\mu_\infty = 355$		$100\,k = 0{\cdot}00272.$

v sind die Volumina in Litern, die eine Grammmolekel Violursäure gelöst enthalten[2]), μ_v ist die molekulare Leitfähigkeit[3]) und $100k$ sind die Werte, multipliziert mit 100, der Dissociationskonstanten, wie sie sich aus der Formel:

---

[1]) Ceresole B. B. **16**, 1133.

[2]) Die Lösungen waren durch Abwägen der bei 100—115° getrockneten Violursäure bereitet.

[3]) Ausgedrückt in *Hg*-Einheiten ($\times 10^7$).

$$k = \frac{\left(\frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)^2}{\left(1 - \frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)_v} = \frac{m^2}{(1-m)_v}$$

berechnet.

Wie man sieht, ist die Violursäure eine hinlänglich starke Säure; ihren Affinitätskoëffizienten kann man mit dem der Lävulinsäure vergleichen, für die Ostwald $100\,k = 0{\cdot}00255$ [1]) gefunden hat. In einer Lösung, die eine Grammmolekel $C_4H_3N_3O_4$ in 256 Liter enthält, hat die Spaltung in Ionen den Betrag

$$X = \frac{\mu_v}{\mu_\infty} = \frac{28{\cdot}6}{355} = 0{\cdot}08.$$

In dieser violursauren Lösung sind also von 100 Molekeln acht in Ionen dissociiert, man kann demnach mit einiger Sicherheit behaupten, dass das Ion $C_4H_2N_3O_4$ farblos ist oder ganz schwach gelblich, weil gerade diese Farbe die Lösung der Violursäure zeigt.

Ausgehend von violursaurem Baryum habe ich ganz reines violursaures Kalium, Natrium und Ammonium hergestellt. Diese drei Salze sind in festem Zustande verschieden, in wässriger Lösung gleich rot gefärbt. Nun kann in diesen Lösungen die rote Farbe nicht den Metallionen zugeschrieben werden, da diese farblos sind, auch kann man sie nicht dem gemeinsamen Ion $C_4H_2N_3O_4$ zuschreiben, da dieses gleicher Weise farblos ist; man muss also annehmen, dass die violette Farbe der Violurate von den Salzen abhängt, wie sie in Wasser gelöst vorkommen, oder wenigstens von ihrem nicht in Ionen gespaltenen Teil.

Ich habe ferner gefunden, dass der gleichen Farbe der violursauren Lösungen auch im Spektroskop ein gleiches Absorptionsspektrum entspricht. Das Spektrum dieser Salze ist wenig charakteristisch; es besteht vorzugsweise aus einer kontinuierlichen Absorption im brechbaren Teile des Spektrums bis zum Grün, und das Auge kann zwischen den Spektren des violursauren Kaliums, Natriums und Ammoniums keinen Unterschied wahrnehmen.

Sodann habe ich einige photometrische Messungen zur Bestimmung der Extinktionskoëffizienten an zwei verschiedenen Stellen des Spektrums gemacht.

Die Messungen wurden vermittelst eines Hüfnerschen Spektrophotometers ausgeführt, genau desselben Instrumentes, dessen ich mich auch bei meinen früheren Arbeiten bedient habe. Bei dieser Gelegen-

[1]) Diese Zeitschr. 3, 193.

heit fühle ich mich verpflichtet, Herrn R. Nasini, Professor a. d. Universität Padua, meinen Dank auszusprechen für seine Freundlichkeit, mir das Spektrophotometer zur Ausführung dieser Untersuchung zu überlassen.

Ich habe mit dem Spektrophotometer und zwar genau in den Lagen $\lambda = 5928 - 6058$ und $\lambda = 6362 - 6238$ des Spektrums äquivalente Lösungen der Violurate verglichen. Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle vereinigt, in welcher unter v, in Litern, die Volumina der Lösung stehn, die eine Grammmolekel der gelösten Salze enthalten. Unter φ befinden sich die Werte der Winkel, um die das Okular-Nicol gedreht werden musste, um gleiche Lichtintensität in beiden Teilen, im obern und im untern des betrachteten Feldes, zu haben. Unter α stehn endlich die Extinktionskoëffizienten berechnet aus der Formel $\alpha = -2 \log \cos \varphi$; diese Werte α sind für das gleiche Spektralfeld direkt proportional dem Absorptionsvermögen, d. h. der gelösten färbenden Substanzmenge.

Zimmertemperatur von etwa 25°	$\lambda = 5928 - 6058$			$\lambda = 6362 - 6238$		
	v	φ	α	v	φ	α
Violursaures Kalium	50[1])	54·8°	0·4785	50	31·7°	0·1404
	100	40·0°	0·2315			
Violursaures Natrium	50[2])	54·5°	0·4721	50	31·2°	0·1357
	100	39·8°	0·2290			
Violursaures Ammonium	50[3])	56·5°	0·5162	50	32·0°	0·1432
	100	41·2°	0·2471			

Wie man sieht, geben das violursaure Kalium, Natrium und Ammonium nicht nur nicht verschiedene Spektren im Spektroskop, sondern sie geben auch Spektren, für die bei äquivalenten Lösungen die Lichtabsorption für die gemessenen Stellen gleich ist. Aus diesem Befunde folgt also, dass die von Ostwald gemachte interessante Beobachtung, dass alle Salze mit gleichem gefärbten Ion (wie die Permanganate) in verdünnter Lösung dasselbe Spektrum liefern, nicht ein Beweis dafür ist, dass das den Salzen gemeinsame Spektrum das des gefärbten Ions ist, da man ja dieselbe Thatsache bei verschiedenen gefärbten Salzen derselben Säure beobachtet, deren Ionen farblos sind.

[1]) 3·90 g $C_4H_2N_3O_4K$ per Liter, durch Abwägen des bei 115—120° getrockneten Salzes.

[2]) 3·58 g $C_4H_2N_3O_4Na$ per Liter, durch Abwägen des bei 115—120° getrockneten Salzes.

[3]) 3·48 g $C_4H_2N_3O_4(NH_4)$ per Liter, durch Abwägen des im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes.

Überdies ist es leicht zu zeigen, dass die Farbe der Violurate von den gelösten Salzen, sowie sie sich in ihren Lösungen befinden, abhängen muss, und proportional ist ihren stöchiometrischen Quantitäten. Denn falls die Färbung von dem nichtdissociierten Teil des Salzes abhinge, sollten die Violurate in sehr verdünnten Lösungen farblos werden. Statt dessen beobachtet man, dass diese Salze ihre rote Farbe, auch in sehr verdünnten Lösungen, behalten, wenn man sie nur in dicker Schicht betrachtet.

Ferner habe ich für die Violurate und zwar für das Kalium- und Natriumsalz mit dem Photometer den Einfluss zu messen gewünscht, der auf die Lichtabsorption durch Hinzufügen eines farblosen Kalium- und Natriumsalzes ausgeübt wird. Das Ergebnis bei der Untersuchung[1]) von Lösungen, die im Liter folgende[2]) Anzahl von Grammmolekeln der angezeigten Stoffe enthielten:

$^1/_{50}\ C_4H_2N_3O_4K + KNO_3$ und $^1/_{50}\ C_4H_2N_3O_4Na + NaNO_3$

war, dass diese Lösungen das gleiche Absorptionsvermögen besitzen wie die entsprechenden Lösungen der Violurate ohne Zusatz von salpetersauren Alkalien.

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit gab mir für Lösungen von violursaurem Kalium bei 18° nachstehendes Resultat:

v	μ_v	v	μ_v
40	73·6	320	79·7
80	76·6	640	81·0
160	78·3	1280	83·0

$\mu_\infty = 84$[3]).

Für eine Lösung von violursaurem Kalium, die eine Grammmolekel in 50 Liter enthält, beträgt die elektrische Dissociation etwa 89 % der gelösten Menge.

Die Bestimmungen von Krannhals[4]), ebenfalls bei 18°, haben beim Salpeter folgendes ergeben:

v	1	2	4	8	32	64	128	1000
μ_v	75·1	83·1	90·0	95·6	104·3	107·1	109·3	114

$\mu_\infty = 118$[5]).

In einer Lösung, die eine Grammmolekel im Liter enthält, erreicht also die Dissociation etwa 64 %. In einer Lösung einer Grammmolekel Salpeter in 50 Liter steigert sich die Dissociation auf etwa 89 % d. h.

[1]) Im Felde $\lambda = 5928 - 6058$.

[2]) Übersättigte Lösungen vor Beginn der Krystallisation wurden gemessen.

[3]) $\overset{+}{K} = 61$, $\overset{-}{C_4H_2N_3O_4} = 23$.

[4]) Ostwald, Lehrb. der allgem. Chem. 2. Aufl. II. Band, S. 737.

[5]) $\overset{+}{K} = 61$, $\overset{-}{NO_3} = 57$.

sie wird gleich der des violursauren Kaliums in derselben Verdünnung. Nehmen wir in erster Annäherung an, dass für beide Salze das gleiche Gesetz die Änderung der Dissociation mit der Verdünnung regelt, so würde auch für eine Lösung von einer Grammmolekel violursauren Kaliums in einem Liter die Dissociation nur 64 % der gelösten Menge betragen. Wenden wir nun weiter auf die Lösungen, die beide Salze, das salpetersaure und violursaure Kalium, zusammen enthalten, den Fundamentalsatz an, dass beim Vermischen zweier nichtisohydrischen Lösungen, die ein gemeinschaftliches Ion haben, ihr Dissociationsgrad in der Weise geändert wird, dass sie isohydrisch werden, so können wir schliessen, dass in der untersuchten Lösung, die $^1/_{50}\ C_4H_2N_3O_4K + KNO_3$ enthält, die Dissociation des Violurats ca. 25 % schwächer ist als die des ohne Zusatz von Nitrat gelösten violursauren Kaliums. Bei Annahme der Hypothese von der Farbe der Ionen müsste solche Änderung im Photometer merkbar vergrösserte Auslöschung mit sich bringen; dies findet nicht statt.

Aus dieser Untersuchung geht also klar hervor, dass die Hypothese: die Farbe der Salzlösungen ist wesentlich bestimmt von der der in ihnen enthaltenen Ionen, oder ganz allgemein: der dissociierte Teil der Elektrolyte hat eine von dem nichtdissociierten verschiedene Färbung, in Widerspruch mit den Thatsachen steht: Wenn die Permanganate dasselbe Spektrum zeigen, wenn die Kupfer-, Kobalt-, Eisen- und andere Metallsalze, wenn die Chromate gleich gefärbt sind, so rührt dies nicht davon her, dass diese Stoffe dasselbe Ion haben, sondern von der allgemeinen Thatsache, dass die Salze eines und desselben Metalls von gleichem Oxydationsgrad einander ähnlich sind. Wenn die Ferro- und Ferrisalze verschiedene Färbung haben, so rührt das nicht von der verschiedenen Farbe der Ionen Fe'' und Fe''' her, sondern von einem umfassenderen Einfluss, denn der Übergang einer Oxydationsstufe in eine andere führt stets einen Wechsel in der Färbung herbei. Oftmals beobachtet man denselben Wechsel auch bei Verbindungen, die zu derselben Stufe gehören, so findet er statt beim Rhodaneisen, dessen Färbung nicht mit der anderer Ferrisalze vergleichbar ist.

Diese Unabhängigkeit des Absorptionsvermögens ist nicht, wie ich schon in meiner ersten Mitteilung betont habe, ein Argument gegen die Hypothese der elektrischen Dissociation. Nur — was auch für andere Eigenschaften gilt — unterliegt die Färbung nicht dem Einfluss dieser besondern Art von Dissociation, die so verschieden von der gewöhnlichen Dissociation und deren wahres Wesen zur Zeit völlig unbestimmt ist.

Das Molekulargewicht von Wasserstoffsuperoxyd und von Benzoylsuperoxyd.

Von

W. R. Orndorff und **John White** [1]).

Wiewohl Wasserstoffsuperoxyd wegen seiner besondern Natur und seiner mannigfachen Anwendung in Kunst und Wissenschaft der Gegenstand vielen Studiums gewesen ist, so ist man doch erst ganz neuerdings daran gegangen, sein Molekulargewicht zu bestimmen. Dies hat ohne Zweifel einmal seinen Grund in der leichten Zersetzbarkeit der Substanz und der Schwierigkeit vollkommen reine Lösungen zu erhalten, sodann auch darin, dass bis zur Aufstellung des Raoultschen Gesetzes und seiner Erprobung durch Beckmann keine Methode zur Molekulargewichtsbestimmung bekannt war.

Frühere Forscher bewiesen auf analytischem Wege, dass Wasserstoffsuperoxyd doppelt soviel Sauerstoff als das Wasser enthält, und drückten dies aus, indem sie ihm in Übereinstimmung mit den Thatsachen die einfachste Formel HO_2, oder nach den gegenwärtigen Atomgewichten H_2O_2, zuerteilten.

Tammann [2]) erhielt bei Anwendung der kryoskopischen Methode zur Molekulargewichtsbestimmung Resultate, die ihn zu dem Schluss führten, dass die Formel für Wasserstoffsuperoxyd doppelt so gross ist als die gewöhnlich gebrauchte, d. h. H_4O_4 anstatt H_2O_2.

Dieser Schluss ist an und für sich befremdend genug, da er thatsächlich eine Atomverkettungstheorie in sich schliesst, in der der Sauerstoff dreiwertig ist; zieht man ausserdem die besondere Natur der experimentellen Daten und die Methoden, die zu dem Schlusse geführt haben, in Betracht, so bedarf die Arbeit augenscheinlich einer Bestätigung. Die Verfasser unternahmen deshalb eine Wiederholung der Tammannschen Arbeit und hatten bereits Resultate erhalten, die zu einem von dem seinigen abweichenden Schlusse führten, als die Abhandlung von Carrara [3]) über denselben Gegenstand erschien. Carrara führte

[1]) Nach dem englischen Manuskript übersetzt von M. Le Blanc.

[2]) Diese Zeitschr. **4**, 441.

[3]) Gaz. Chim. ital. **10**, 1. 1892.

seine Molekulargewichtsbestimmungen von Wasserstoffsuperoxyd in wässrigen Lösungen vermittelst der kryoskopischen Methode aus und bestimmte auch den Brechungskoëffizienten von Wasserstoffsuperoxydlösungen. In beiden Fällen erhielt er Ergebnisse, aus denen er schloss, dass die wahre Formel für Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2 ist.

Wir haben nun zwei Ansichten über das Molekulargewicht von Wasserstoffsuperoxyd, beide hergeleitet aus Resultaten, die aus den Gefrierpunktserniedrigungen wässriger Lösungen erhalten sind, die eine giebt ihm die Formel H_4O_4, die andere H_2O_2. Es mag schon hier betont werden, dass die Ergebnisse der Verfasser, von denen die meisten schon vor dem Erscheinen von Carraras Arbeit erhalten waren, zu dem gleichen Schluss geführt haben, zu dem dieser gekommen ist, nämlich, dass die Formel für Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2 ist.

Zur Bestätigung dieses Schlusses haben die Verfasser nicht nur das Molekulargewicht von Wasserstoffsuperoxyd bestimmt, sondern auch das des beständigsten organischen Superoxyds, eines Derivates des Wasserstoffsuperoxyds, das Brodie[1]) beschrieben hat, das des Benzoylsuperoxyds $(C_6H_5CO)_2O_2$.

Experimentelles.

Bereitung einer reinen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd. Um eine reine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zu erhalten, wurde von einer käuflichen Lösung, die als rein und für medizinische Zwecke geeignet bezeichnet war, ausgegangen, und im wesentlichen die Reinigungsmethode von Hanriot[2]) in Anwendung gebracht. — Es ergab sich, dass die ursprüngliche Lösung folgende Substanzen enthielt: Baryum, Calcium, Natrium, Aluminium, Eisen, Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, auch eine geringe Menge eines unlöslichen Stoffes, der der Hauptsache nach aus Kieselerde bestand. Zur Reinigung wurde bis zur alkalischen Reaktion eine konzentrierte Lösung von Baryumsuperoxyd hinzugefügt; dadurch wurden alle Sulfate, Phosphate und etwas Eisen und Aluminium niedergeschlagen; die Lösung wurde dann filtriert, das Baryum genau durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt und ein wenig Phosphorsäure zugesetzt. Nach Absitzenlassen des Niederschlages wurde die Lösung wiederum filtriert und der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Nachstehende Apparate wurden hierzu gebraucht: ein geräu-

[1]) Proc. Roy. Soc. **9**, 361; **12**, 655; Phil. Mag. [4] **17**, 301; **27**, 469; auch Phil. Trans. London **153**, 407. 1863. Q. S. Chem. Soc. **17**, 266.

[2]) Compt. rend. **100**, 57, 192; auch Bull. soc. chem. **43**, 468.

miger Destillierkolben (ca. 1 Liter) mit einer Einschnürung im Halse, in der Nähe der Thermometerkugel, um den Hals mit Glasstücken anfüllen zu können; der Kolben war mit einem zweifach durchbohrten Gummistopfen geschlossen, durch dessen eine Öffnung ein Thermometer gesteckt war, durch die andere ging ein langes Stück einer engen Kapillare, deren unteres Ende wenige Centimeter vom Boden des Kolbens entfernt und deren oberes durch ein Stück Gummischlauch vermittelst einer Hofmannschen Klemmschraube verschlossen war.

Dies hatte den Zweck, den Luftstrom zu regeln, der durch die Lösung ging, indem so das heftige Stossen vermieden wurde, das beim Unterlassen dieser Vorsichtsmassregel erfolgte. Der Destillierkolben war durch eine luftdichte Verbindung mit einem Kühler und einer Vorlage verbunden. Das Auspumpen wurde vermittelst einer kräftigen Wasserpumpe bewirkt und der Druck auf 2·5—3 Centimeter Quecksilber heruntergesetzt. Nachdem ein Drittel der Flüssigkeit abdestilliert war, fanden sich im Destillat Spuren von Wasserstoffsuperoxyd, auch eine geringe Menge Salzsäure; das zweite Drittel enthielt mehr Wasserstoffsuperoxyd, aber immerhin verhältnismässig wenig. Die Glasstücke wurden sodann aus dem Hals des Kolbens entfernt und die Destillation wurde fortgesetzt, bis Zersetzung eintrat, dann ein wenig Wasser zugegeben und weiter destilliert, bis schliesslich nur noch eine geringe Flüssigkeitsmenge zurückblieb. Das dritte Destillat bestand gänzlich aus einer mässig konzentrierten reinen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, die dann weiterhin durch Ausfrierenlassen des Wassers und Abgiessen der rückbleibenden Flüssigkeit konzentriert wurde. Eine beträchtliche Menge dieser Lösung zur Trockene verdampft, hinterliess nur eine äusserst geringe Spur eines Rückstandes, was die gänzliche Abwesenheit der früheren Verunreinigungen nachwies. Die Lösung selbst wurde bei Gebrauch sehr empfindlichen Lackmuspapieres schwach sauer gefunden, in Übereinstimmung mit Hanriot. Diese Lösung zersetzte sich in der Kälte nicht.

Zur Molekulargewichtsbestimmung des Wasserstoffsuperoxyds wurden Apparat und Thermometer gebraucht, die von Beckmann[1]) für die Gefrierpunktsbestimmungen von Lösungen ersonnen und beschrieben worden sind. Ein Rührer aus Glas wurde benutzt und Glasstücke mit scharfen Kanten in den Apparat gethan, um einen Ausgangspunkt zur Bildung von Eis zu haben. Platin ist bekanntlich nicht anwendbar, da es die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd einleitet.

[1]) Diese Zeitschr. 2, 638.

Arbeitsmethode: Nachdem das Gewicht des leeren Gefässes ermittelt war, wurde reines destilliertes Wasser mit einer Pipette hineingebracht und der Gefrierpunkt bestimmt; die Bestimmungen wurden wiederholt ausgeführt, um sich konstanter Ablesungen zu vergewissern. Die Lösung von Wasserstoffsuperoxyd wurde dann vermittelst einer Pipette hinzugegeben, das Gesamtgewicht bis auf Centigramm bestimmt und der Gefrierpunkt gewonnen, auf diese Weise ergab sich die Erniedrigung des Wasserstoffsuperoxyds (mehrere mit derselben Lösung gemachte Bestimmungen ergaben die gleichen Ablesungen). Die Lösung wurde dann in ein Becherglas gegossen, der Apparat wiederholt mit reinem Wasser ausgespült, der Inhalt des Bechers reichlich mit reinem Wasser, das mit Schwefelsäure angesäuert war, verdünnt, und das Wasserstoffsuperoxyd mit einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat, deren Gehalt bekannt war, titriert. Das Gewicht des Wasserstoffsuperoxyds in der Lösung abgezogen vom Gesamtgewicht der Lösung ergab dann das Gewicht des Lösungsmittels. Die Konzentration konnte geändert werden, indem man in den Apparat wechselnde Mengen von Wasser und Wasserstoffsuperoxyd hineinpipettierte.

Die erhaltenen Resultate genügten in jedem Falle, die Abweichungen vom berechneten Wert waren so, wie sie in der Natur des Versuchs begründet sind.

Es folgen die Ergebnisse:

Wasserstoffsuperoxyd $H_2O_2 = 34$.

Lösungsmittel: Wasser, molek. Erniedrigung 19, Erniedrigungskoëffizient 0·558[1]).

Gewicht der Lösung	Gew. der Substanz	Konzentration	Erniedrig.	Erniedrig.-Koëffiz.	Molekul. Erniedrig.	Mol.-Gew. Gefunden
16·48	0·0207	0·1256	0·069	0·549	18·7	34·6
18·84	0·0509	0·2705	0·151	0·558	19·0	34·0
20·84	0·0761	0·3653	0·216	0·591	20·1	32·1
21·90	0·0943	0·4306	0·246	0·571	19·4	33·3
23·61	0·1211	0·5130	0·288	0·561	19·1	33·9
37·30	0·2279	0·6110	0·354	0·579	19·7	32·8
29·78	0·1949	0·6544	0·380	0·580	19·7	32·7
19·93	0·1451	0·7280	0·434	0·596	20·3	31·8
17·79	0·1834	1·0310	0·571	0·554	18·8	34·3
19·86	0·2735	1·3773	0·746	0·541	18·4	35·0
17·84	0·2634	1·4767	0·805	0·545	18·5	34·8

Zum Vergleich seien auch die von Carrara und Tammann erhaltenen Resultate gegeben:

[1]) Diese Resultate sind genau die gefundenen. Keine Bestimmung ist fortgelassen.

Carrara: Molekulargewicht von Wasserstoffsuperoxyd.

Konzentration	Erniedrigung	Erniedrigungs-Koëffizienten	Molekul. Erniedrig.	Molek.-Gew. Gefunden [1])
0·199	0·120	0·603	20·5	31·5
0·337	0·200	0·593	20·2	32·0
0·382	0·235	0·615	20·9	30·9
0·452	0·265	0·586	19·9	32·4
0·659	0·390	0·591	20·1	32·1
0·662	0·400	0·604	20·5	31·5
0·876	0·500	0·570	19·4	33·3
1·139	0·650	0·570	19·4	33·3
1·554	0·905	0·582	19·8	32·6
2·338	1·350	0·577	19·6	32·9
3·240	1·840	0·567	19·3	33·4
3·295	1·880	0·570	19·4	33·3

Tammann: Molekulargewicht von Wasserstoffsuperoxyd.

0·295	0·109	0·369	12·6	51·4 [2])
0·367	0·152	0·414	14·1	45·8
0·457	0·200	0·437	14·9	43·4
0·568	0·279	0·491	16·7	38·6
0·705	0·367	0·520	17·7	36·4
0·873	0·472	0·541	18·4	35·1
1·080	0·609	0·563	19·1	33·6
1·331	0·785	0·589	20·0	32·2

Mehrere Punkte in diesen Tabellen sind für einen Vergleich von Interesse. Zuerst waltet eine auffallende Übereinstimmung ob zwischen Carraras und unsern von ihm unabhängig erhaltenen Resultaten. Die Abweichung von den für die molekulare Erniedrigung und den Erniedrigungskoëffizienten berechneten Werten ist in beiden Fällen gering und nicht grösser, als die gewöhnlich bei solchen Bestimmungen zu erwartende. Diese Abweichungen sind in unsern Resultaten etwas geringer als in den Carraras, was seinen Grund darin haben kann, dass die von uns gebrauchte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd ein wenig reiner war als die seinige, oder auch möglicherweise darin, dass sich geringe Irrtümer in seine Gefrierpunktsbestimmungen eingeschlichen haben, da er gewöhnlich nur bis auf ein hundertstel Grad die Temperatur bestimmt zu haben scheint, während die Ablesungen leicht vermittelst einer guten Lupe bis auf ein oder zwei Tausendstel genau zu bekommen sind.

[1]) Von den Verfassern nach den Zahlen von Carrara berechnet.
[2]) Von den Verfassern nach den Zahlen Tammanns berechnet.

Die Resultate Tammanns mit den von Carrara und von uns erhaltenen in Einklang zu bringen, ist unmöglich. Sie sind, wie auch Carrara hervorhebt, insofern sehr bemerkenswert, als mit steigender Verdünnung der Erniedrigungskoëffizient entsprechend abnimmt und das gefundene Molekulargewicht wächst, während das Gegenteil meistens der Fall ist[1]). Es wäre interessant zu wissen, welche Werte für das Molekulargewicht, unter dieser Voraussetzung, bei noch weiter getriebener Verdünnung erhalten worden wären.

Die einzig mögliche Erklärung für dies sonderbare Verhalten von Tammanns Lösungen scheint uns die zu sein, dass er für die reine Wasserstoffsuperoxydlösung einen Platinrührer und vermutlich Platinschnitzel, wie sie gewöhnlich zur Erleichterung der Eisbildung bei diesem Apparat in Anwendung kommen, gebraucht hat. Das Platin würde natürlich, da es katalytisch auf das Wasserstoffsuperoxyd einwirkt, Zersetzung bewirkt und diese Zersetzung natürlich einen verhältnismässig grösseren Fehler in den letzten Resultaten bei den verdünnten Lösungen hervorgerufen haben. Sein Gebrauch von Interpolationsformeln ist bei so grosser Differenz in den Resultaten kaum gerechtfertigt.

Das Molekulargewicht von Benzoylsuperoxyd.

Von den beschriebenen Derivaten des Wasserstoffsuperoxyds wählten wir das Benzoylsuperoxyd aus, weil es für unsere Zwecke teils wegen seiner leichten Reindarstellung, teils wegen seiner verhältnismässig geringen Zersetzbarkeit am besten geeignet war.

Darstellung von Benzoylsuperoxyd: Das Benzoylsuperoxyd wurde nach der Methode von Brodie dargestellt. Benzoylchlorid, das frei von Phosphoroxychlorid war, wurde in einer Schale mit einer geringen Menge Wasser und etwas weniger als der äquivalenten Menge von Baryumsuperoxydhydrat $BaO_2.8H_2O$[2]) gemischt, und das ganze zu einem dünnen Brei verrührt. In wenigen Minuten begann die Reaktion, die von geringer Temperaturerhöhung begleitet und im Laufe von acht bis zehn Stunden vollendet war[3]). Das Benzoylsuperoxyd wurde vermischt mit Benzoësäure und Chlorbaryum als dichte harte Masse erhalten. Diese wurde gepulvert, mit Wasser gewaschen, bis sie von Chlorbaryum

[1]) Vergl. Beckmanns Resultate: Diese Zeitschr. **2**, 715; **7**, 323.

[2]) Monatshefte der Chem. **7**, 522. Lippmann und Sonnenschein fanden, dass die Ausbeute durch Zugabe von etwas Wasser wuchs.

[3]) Es ist gut, einen geringen Überschuss von Benzoylchlorid zu haben, da das Baryumsuperoxyd das Benzoylsuperoxyd zersetzt.

befreit war, sodann zur Entfernung der Benzoësäure mit einer verdünnten Lösung von Natriumkarbonat behandelt und wiederum bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit Wasser gewaschen. Das weisse gepulverte Benzoylsuperoxyd wurde über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet und die getrocknete Substanz aus siedendem Äther umkrystallisiert. Nach zwei oder drei Krystallisationen lag die Substanz rein in schönen durchscheinenden rhombischen Krystallen vom Schmelzpunkt 103° C. vor (unkor.). Brodie giebt als Schmelzpunkt 103·5°[1]).

Das Molekulargewicht des Benzoylsuperoxyds wurde sowohl nach der Beckmannschen[2]) Gefrier- als auch nach der Siedemethode bestimmt. Zwei Lösungsmittel wurden in jedem Falle benutzt, Benzol und Eisessig für die Gefrierpunkts- und Äther und Chloroform für die Siedepunktsbestimmungen. Benzol war das beste Lösungsmittel für die Gefrierpunktsbestimmungen, da in Eisessig das Benzoylsuperoxyd nur wenig löslich ist. Beim Arbeiten mit Essigsäure zeigten sich zuerst einige Schwierigkeiten wegen der Aufnahme von Feuchtigkeit durch das Lösungsmittel während des Versuches. Dies wurde dadurch verhindert, dass der Platinrührer durch ein enges Glasrohr ging, das dicht neben dem Thermometer fest im Kork sass. Das obere Ende des Glasrohrs war mit dem Rührer durch einen dünnen kleinen Gummibeutel verbunden. Dies gestattete dem Rührer freies Auf- und Niedergehen durch die Röhre, schloss aber Luft und Feuchtigkeit aus.

Chloroform war das beste Lösungsmittel für die Siedepunktsbestimmungen, weil sein Siedepunkt höher liegt als der des Äthers und deshalb die Temperatur leichter zu regeln ist, was beim Gebrauch dieser Methode wichtig ist; sodann ist Benzoylsuperoxyd auch löslicher in Chloroform als in Äther. Bei beiden Methoden wurde die abgewogene Substanz in Form einer Pastille durch den für diesen Zweck vorgesehenen Seitentubus in den Apparat gebracht.

Es folgen die Resultate der Gefrierpunktsbestimmungen:

---

[1]) Eine Untersuchung dreier Krystalle, die von Herrn A. S. Eakle von der geologischen Abteilung der Universität freundlichst ausgeführt wurde, ergab die Formen: $\infty P\bar{\infty}$, $\infty P\breve{\infty}$, $P\bar{\infty}$; $P\breve{\infty}$, ∞P, $+3P$; vergl. Miller, Proc. Roy. Soc. **12**, 394.

[2]) Diese Zeitschr. **2**, 638; **7**, 323; **4**, 543: **6**, 437; **8**, 223. Ein Versuch wurde mit dem von Sakurai (Chem. Soc. T. (1892), 989) empfohlenen Apparat ausgeführt, der eine Verbesserung des Beckmannschen darstellen soll, aber ohne Erfolg, da es unmöglich war, konstante Thermometerablesungen zu erzielen.

Benzoylsuperoxyd $(C_6H_5CO)_2O_2 = 242$.

Lösungsmittel: Benzol, Molek. Erniedrigung 49, Erniedrigungskoëffizient 0·2023.

Aus Aceton krystallisiert.

Gewicht der Lösung	Gew. der Substanz	Konzentration	Erniedrig.	Erniedrig.-Koëffiz.	Molek. Erniedrig.	Mol.-Gew. Gefunden
15·62	0·0954	0·6108	0·132	0·2161	52·3	227
„	0·2318	1·4840	0·320	0·2156	52·2	227
„	0·3998	2·5595	0·544	0·2125	51·4	230
„	0·5819	3·7253	0·791	0·2123	51·4	231
„	0·7654	4·9000	1·020	0·2083	50·4	235
15·42	0·1472	0·9546	0·199	0·2084	50·4	235
„	0·3747	2·4299	0·496	0·2041	49.2	240
„	0·5587	3·6230	0·736	0·2031	49·2	241

Aus Äther krystallisiert.

15·00	0·1209	0·8060	0·173	0·2146	51·9	228
„	0·2483	1·6553	0·348	0·2103	50·9	230
„	0·4055	2·7033	0·568	0·2101	50·8	233
„	0·5856	3·9040	0·809	0·2072	50·1	236
„	0·7933	5·2887	1·089	0·2059	49·8	238
15·00[1])	0·2932	1·9547	0·400	0·2046	49·5	239
„	0·6096	4·0640	0·822	0·2023	48·9	242
„	0·9810	6·5400	1·311	0·2005	48·5	244

Aus Benzol krystallisiert.

13·71	0·1427	1·0408	0·219	0·2104	50·9	233
„	0·3320	2·4216	0·503	0·2077	50·2	236
„	0·5236	3·8191	0·787	0·2061	49·9	238

Lösungsmittel: Essigsäure, Mol. Erniedrigung 39, Erniedrigungskoëffizient 0·1611.

Aus Äther krystallisiert:

16·79	0·1509	0·8982	0·152	0·1692	40·9	230
„	0·2954	1·7583	0.294	0·1672	40·4	233
„	0·4669	2·7791	0·453	0·1630	39·4	239
19·86[2])	0·2068	1·0413	0·167	0·1604	38·8	243
„	0·4218	2·1239	0·331	0·1558	37·7	250
„	0·6594	3·3202	0·508	0·1530	37·0	255

Folgende Resultate ergaben die Siedepunktsbestimmungen:

---

[1]) Diese Reihe von Bestimmungen wurde mit einer neu bereiteten Menge von Benzoylsuperoxyd, die viermal aus Äther umkrystallisiert war, ausgeführt.

[2]) Diese Reihe von Bestimmungen wurde mit einer neu bereiteten Menge von Benzoylsuperoxyd, die viermal aus Äther umkrystallisiert war, ausgeführt.

Benzoyl-Peroxyde $(C_6H_5CO)_2O_2 = 242$.

Lösungsmittel: Äther. Mol. Erhöhung für 100 g 21·1°.

Barometer konstant.

Gewicht der Lösung	Gewicht der Substanz	Konzentration	Erhöhung	Mol. Erhöhung	Mol. Gew. Gefunden
48·79	0·2974	0·6094	0·054	21·3	238
„	0·5812	1·1912	0·110	22·3	229
42·50	0·3533	0·8313	0·079	23·0	222
„	0·6571	1·5461	0·134	21·0	243
„	0·9819	2·3103	0·208	21·8	234
„	1·2873	3·0290	0·268	21·4	238
		Lösungsmittel: Äther[1]).			
24·72	0·4187	1·6938	0·148	21·2	241
23·94	0·6491	2·7114	0·236	21·1	242
25·34	0·4800	1·8942	0·156	19·9	256
„	0·8325	3·2853	0·271	19·9	256
		Lösungsmittel: Chloroform. Mol. Erhöhung für 100 g 36·6°.			
		Barom. 742·5—741·5 mm.			
98·18	0·3945	0·4018	0·063	37·9	233
„	0·7573	0·7713	0·120	37·6	235
„	1·0459	1·0653	0·160	36·3	244
„	1·3295	1·3541	0·196	35·0	253
„	1·6303	1·6603	0·234	34·1	260
„	1·8820	1·9168	0·270	34·1	260

Ein Versuch wurde auch gemacht das Molekulargewicht des Benzoylsuperoxyds in Benzollösung nach der Siedemethode zu bestimmen, aber es zeigte sich, dass das Benzoylsuperoxyd beim Siedepunkt des Benzols teilweise zersetzt wird[2]). Die Lösung färbt sich und zeigt einen eigentümlichen Geruch. Etwas Benzoylsuperoxyd wurde aus dieser Lösung durch freiwilliges Verdunstenlassen des Benzols wiedergewonnen, es hatte einen sehr eigenartigen Geruch und schmolz aus Äther umkrystallisiert bei 97 — 98°. Dieser niedrige Schmelzpunkt rührt wahrscheinlich von der Gegenwart von Phenylbenzoat oder Diphenyl her, den Zersetzungsprodukten des Benzoylsuperoxyds.

---

[1]) Diese Reihe von Bestimmungen wurde für die Verfasser freundlichst von Herrn B. W. Hite von der John Hopkins Universität, Baltimore, Md. U. S. A., ausgeführt.

[2]) Dies steht in Widerspruch mit dem Befunde von Lippmann, dass Benzoylsuperoxyd weder in kaltem noch in siedendem Benzol eine Veränderung erleidet.

Zusammenfassung.

1. Nach den von Carrara erhaltenen Resultaten aus der Gefrierpunktserniedrigung wässriger Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd sowie nach den unsern muss diesem Stoffe die Formel H_2O_2 zuerteilt werden, da sein Molekulargewicht von 34 nicht sehr verschieden ist. Dieser Schluss ist von dem Tammanns verschieden, aber wahrscheinlich richtiger, da er eine bessere Grundlage hat.

2. Nach den von uns erhaltenen Resultaten aus der Gefrierpunktserniedrigung von Benzoylsuperoxydlösungen beträgt das Molekulargewicht dieser Substanz etwa 242, seine Formel muss daher $(C_6H_5CO)_2O_2$ und folgerichtig die des Wasserstoffsuperoxyds H_2O_2 sein.

3. Die aus den Siedepunktsbestimmungen von Benzoylsuperoxydlösungen erhaltenen Resultate führen zu dem gleichen Schluss, zu dem wir in 2. gekommen sind: dass nämlich das Molekulargewicht von Benzoylsuperoxyd ungefähr 242 und seine Formel $(C_6H_5CO)_2O_2$ und folgerichtig die Formel für Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2 ist.

Diese Ergebnisse stehen auch mit denen, die Carrara bei seinen Bestimmungen der Brechungskoëffizienten von Wasserstoffsuperoxydlösungen erhalten hat, im Einklang.

Cornell Universität, Ithaca, N. Y.; U. S. A., April 12, 1893.

Theoretische und experimentelle Untersuchung über kryohydratische Temperaturen bei Systemen von zwei Salzen, mit oder ohne Doppelsalzbildung.

Von

F. A. H. Schreinemakers.

(Mit 5 Textfiguren.)

Einleitung.

Bei genügender Abkühlung einer Lösung eines festen Körpers in Wasser stösst man auf die kryohydratische Temperatur, die niedrigste Temperatur, wobei irgend eine Lösung möglich ist, indem sie dabei erstarrt zu einem Gemisch von Eis und dem festen Körper, eventuell einem Hydrate desselben.

Die Entdeckung dieser Temperatur verdanken wir Guthrie, die Klarlegung ihrer Bedeutung Pfaundler[1]).

Guthrie[2]) hat in seinen ausführlichen Untersuchungen über die kryohydratischen Temperaturen auch einzelne Bestimmungen gemacht für Systeme zweier Salze. Es war ihm nicht möglich, die dabei auftretenden Erscheinungen recht zu deuten, was nicht wundern kann, wenn man bedenkt, dass sie sämtlich zur Kategorie der Gleichgewichtserscheinungen in den Systemen dreier Körper gehören: zwei Salze und Wasser, und damals die Bedingungen, welche diese Gleichgewichte beherrschen, völlig im Dunkeln lagen.

Ich will jetzt einige allgemeine Regeln für die kryohydratischen Temperaturen zweier fester Körper, sei es, dass sie ein Doppelsalz bilden können oder nicht, aus theoretischen Betrachtungen ableiten und diese Folgerungen durch experimentelle Belege bestätigen[3]).

---

[1]) Berl. Ber. 77, 2223.

[2]) Phil. Mag. 5, Vol. 1, 1, S. 49. 1876.

[3]) Eine kurze Zusammenstellung der Resultate ist in der Sitzung der königl Akad. d. Wissensch. zu Amsterdam vom 25. März 1893 mitgeteilt worden.

I. Zwei Salze, welche kein Doppelsalz bilden.

In meinen vorigen Abhandlungen gab ich eine neue graphische Darstellung für das Verhalten eines Systems von drei Körpern, welche ich auch jetzt anwenden will. Ich werde also wieder die Zahl der Molekeln beider Salze, welche in 100 Molekeln H_2O gelöst sind, durch X und Y auf den Axen eines rechtwinkligen Koordinaten-Systems darstellen. Ich nenne die beiden Salze wiederum A und B, oder, wenn sie hydratisch sind, $A.\alpha H_2O$ und $B.\beta H_2O$. Nehmen wir erst eine Lösung des Salzes $A.\alpha H_2O$ allein; eine solche Lösung wird also vorgestellt werden durch einen Punkt auf der Axe OX (Fig. 1). Denken wir diese Lösung im Gleichgewicht mit Dampf und festem Hydrat, so wird bei Abkühlung dieses Systems zuletzt noch eine neue Phase, nämlich Eis, auftreten; wir sind dann bei der kryohydratischen Temperatur angelangt; weitere Abkühlung wird die Temperatur nicht mehr erniedrigen, nämlich so lange die Lösung nicht verschwindet. Letztere behält während des Erstarrens eine konstante Zusammensetzung. Ich werde die kryohydratische Lösung durch den Punkt a vorstellen und die kryohydratische Temperatur T_a nennen. Ebenso werde ich die kryohydratische Lösung des Hydrates B_β durch den Punkt b auf die Axe OY vorstellen und die kryohydratische Temperatur dieses Salzes durch T_b bezeichnen. Nehmen wir jetzt eine Lösung der Salze A und B im Gleichgewicht mit den festen Hydraten A_α und B_β. Bei einer bestimmten Temperatur wird die Lösung eine bestimmte Zusammensetzung haben, welche jedoch mit der Temperatur sich ändert.

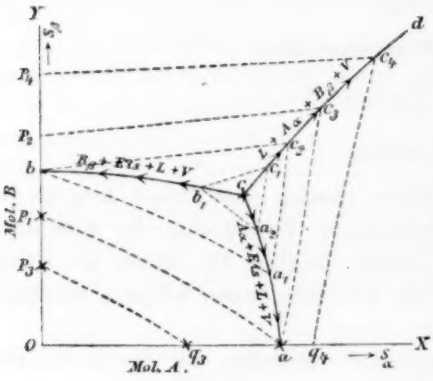


Fig. 1.

Diese verschiedenen Lösungen werden z. B. durch die Punkte der Kurve cd vorgestellt. Wird das System von festem $A_\alpha B_\beta$ mit Lösung und Dampf weit genug abgekühlt, so wird zuletzt auch Eis krystallisieren und haben wir also die Phasen:

$$L + A_\alpha + B_\beta + \text{Eis} + V,$$

worin L die Lösung und V den Dampf bezeichnet. Wir bekommen also einen neuen kryohydratischen Punkt, denjenigen der beiden Salze A_α

und B_β. Die Lösung, welche eine bestimmte Zusammensetzung hat, wird z. B. durch den Punkt c vorgestellt; die kryohydratische Temperatur werde ich T_c nennen.

Wir haben jetzt schon drei kryohydratische Punkte, nämlich a, wo A_α, b, wo B_β, und c, wo A_α und B_β zusammen neben Eis auftreten. Es giebt aber noch mehrere Lösungen, neben welchen Eis auftreten kann. Nimmt man nämlich den kryohydratischen Punkt von A_α, dann hat man also die Lösung a im Gleichgewicht mit den festen Phasen A_α und Eis. Bringen wir jetzt ein wenig B in diese Lösung und sorgen wir durch eine Temperaturänderung, dass das Eis nicht verschwindet, so wird diese ihre Zusammensetzung ändern und z. B. durch a_1 vorgestellt werden. Wir haben also jetzt die Phasen: festes A_α, Eis, Lösung und Dampf. Bei weiterer Hinzufügung von B wird die Lösung ihre Zusammensetzung kontinuierlich der Kurve ac entlang ändern, bis sie im Punkt c angelangt ist, wenn B_β in Überschuss zugefügt ist.

Es bestehen also der Kurve ac entlang die Phasen: A_α + Eis + L + V. Ich werde diese Kurve eine kryohydratische Kurve nennen. Ebenso haben wir noch eine kryohydratische Kurve bc mit den Phasen: B_β + Eis + L + V.

Es kommen also vor:

1. Ein kryohydrat. Punkt a mit den Phasen: $A_\alpha + L + V +$ Eis.
2. „ „ „ b „ „ „ $B_\beta + L + V +$ Eis.
3. „ „ „ c „ „ „ $A_\alpha + B_\beta + L + V +$ Eis.
4. Eine „ Kurve ac „ „ „ $A_\alpha + L + V +$ Eis.
5. „ „ „ bc „ „ „ $B_\beta + L + V +$ Eis.

Ich hebe noch hervor, dass die Lösungen unter 1., 2. und 3. eine konstante Zusammensetzung besitzen, während die unter 4. und 5. ihre Zusammensetzung der Kurve ac und bc entlang ändern können.

Es fragt sich jetzt, welche der Temperaturen T_a, T_b und T_c die niedrigste ist. Ich werde beweisen, dass T_c stets niedriger ist wie T_a und T_b.

In c giebt es bei der Temperatur T_c die Phasen:

$$L + A_\alpha + B_\beta + \text{Eis} + V.$$

Bei Wärmezufuhr oder -abfuhr wird wegen Gibbs Phasenregel die Temperatur T_c sich noch nicht ändern, solange die fünf Phasen anwesend sind (wir haben nämlich 3 Komponenten und 5 Phasen); es wird nur eine Umwandlung der Phasen untereinander stattfinden. Bestimmen wir jetzt diese Umwandlung. Um nicht zu ausführlich zu werden, bleibt der Wasserdampf dabei ausser Betrachtung, indem dessen Menge als konstant angenommen wird.

Nehmen wir an, dass ein wenig Eis schmilzt, dann muss dieses Wasser wiederum Lösung bilden von der durch c angegebenen Zusammensetzung. Es muss also A_α und B_β gelöst werden, und die Umwandlungsreaktion ist also:

$$\text{Eis} + A_\alpha + B_\beta = L. \qquad \text{(I)}$$

Man kann diese Umwandlung auch graphisch bestimmen. (Siehe meine Abhandlung: diese Zeitschrift **11**, 96.) Seien nämlich S_α und S_β die Punkte, welche die Zusammensetzung der Salze A_α und B_β angeben; O giebt natürlich die Zusammensetzung des Eises an. Wenn die Lösung c im Dreieck $OS_\alpha S_\beta$ gelegen ist, findet die Umwandlung statt:

$$\text{Eis} + A_\alpha + B_\beta = \text{Lösung } c.$$

Dies ist der gewöhnlich vorkommende Fall. Man kann sich nämlich die Lösung c auch ausserhalb des Dreiecks $OS_\alpha S_\beta$ gelegen denken, dann würde die folgende Umwandlung stattfinden:

$$\text{Eis} + L = A_\alpha + B_\beta. \qquad \text{(II)}$$

In diesem Falle hätte die Lösung eine noch stärkere Konzentration als eine solche, welche durch Zusammenschmelzen beider Salze entstehen konnte. Nun ist bis jetzt noch kein einziger Fall bekannt, dass in einer solchen Lösung Eis krystallisierte; ich werde darum diesen Fall nicht weiter besprechen.

Wir betrachten also nur allein diejenigen Fälle, wobei die Umwandlung nach I geschieht. Die Umwandlungsgleichung sagt aus, dass einerseits der Temperatur T_c das System $\text{Eis} + A_\alpha + B_\beta$, andererseits jedes der drei folgenden Systeme bestehen kann:

$$\text{Eis} + A_\alpha + L,\ \text{Eis} + B_\beta + L,\ A_\alpha + B_\beta + L.$$

Um zu entscheiden, ob diese Systeme oberhalb oder unterhalb T_c bestehen, benutzen wir folgenden Satz: „Wenn eine Umwandlung sich unter Wärmeaufnahme vollzieht, besteht das neu entstandene System bei höheren Temperaturen als die Umwandlungstemperatur und umgekehrt.“ Über die Bedeutung dieses Satzes werde ich einige Bemerkungen am Schlusse dieser Abhandlung geben.

Ausgehend von der experimentellen Thatsache, dass im System $A_\alpha + B_\beta + L$ die Eisbildung auftritt, wenn die Temperatur bis T_c erniedrigt ist, so muss deshalb die Umwandlung von L in $A_\alpha + B_\beta + \text{Eis}$ unter Wärmeabgabe stattfinden, und umgekehrt die Umwandlungsgleichung I verlaufen in dem Sinne:

$$\text{Eis} + A_\alpha + B_\beta \rightarrow L.$$

Bei Wärmezufuhr findet also eine Reaktion statt, welche, je nach dem Verhältnisse der vorhandenen festen Phasen, durch Verschwinden

von Eis, A_α oder B_β zu den Systemen:

$$A_\alpha + B_\beta + L, \text{ Eis} + B_\beta + L \text{ oder Eis} + A_\alpha + L$$

führen wird, welche alle drei also bei höheren Temperaturen als T_c auftreten werden. Von c (Fig. 1) aus gehen die Kurven cd, ca und cb also nach höheren Temperaturen, wie es in der Figur durch die Richtung der Pfeilchen angegeben ist. Da zu dem Punkt c eine Temperatur T_c und zu a und b die Temperaturen T_a und T_b gehören, ist T_c also niedriger als T_a und T_b.

Wir erhalten also:

I. Die kryohydratische Temperatur einer Lösung im Gleichgewicht mit einem Gemisch von zwei Salzen, welche kein Doppelsalz bilden, ist niedriger als die kryohydratischen Temperaturen einer Lösung im Gleichgewicht mit einem dieser Salze allein.

Guthries und eigene Bestimmungen.

Guthrie[1]) hat die kryohydratischen Temperaturen von vielen Gemischen zweier Salze bestimmt. Z. B.:

Kryohydr. Temp. KNO_3 — 2·7°.
Kryohydr. Temp. $NaNO_3$ — 17·5°.
Kryohydr. Temp. des Gemisches von: — 7° bis — 17°.

Um seine Bestimmungen beurteilen zu können, will ich zuerst sein Verfahren mitteilen. Er nahm z. B. äquivalente Mengen von KNO_3 und $NaNO_3$, löste diese ganz in Wasser, verdampfte dann die Lösung, bis die Krystallisation begann und kühlte ab, wobei (wie er angiebt) KNO_3 auskrystallisierte. Denken wir uns jetzt in Fig. 1 auf der X-Axe die Molekel $NaNO_3$ und auf der Y-Axe die Molekel KNO_3 angegeben. Nach dem Verfahren von Guthrie sind ebenso viel Molekel KNO_3 gelöst, wie Molekel $NaNO_3$. Es setzte sich jedoch KNO_3 ab, so dass die Lösung mehr Molekel $NaNO_3$ enthielt als KNO_3. Bei der Abkühlung bis — 7° krystallisierte das Eis. Welche Phasen hatte er jetzt? Sicher bekam er die beiden festen Phasen KNO_3 und Eis, aber noch nicht $NaNO_3$. Die Lösung war auf die kryohydratische Kurve bc angekommen, wo die festen Phasen Eis und KNO_3 auftreten. Durch fortwährende Wärmeabfuhr krystallisierte mehr Eis, die Lösung wurde also fortwährend reicher an $NaNO_3$ und näherte sich dem Punkte c, während die Temperatur allmählich abnehmen musste. Guthrie

[1]) Philos. Mag. (5) **1**, 49.

beobachtete dieses auch; er sah die Temperatur von $-7°$ bis $-17°$ sinken. Es ist aber die Frage, ob er den Versuch weit genug fortgesetzt hat, nämlich bis er im Punkte c angelangt war, so dass er neben dem festen KNO_3 auch noch festes $NaNO_3$ bekommen hat.

Es liegt also die Möglichkeit vor, dass Guthrie nicht immer die kryohydratische Temperatur eines Gemisches zweier Salze bestimmt hat, sondern nur einen Punkt der kryohydratischen Kurven, und dieses erklärt es auch, warum er in manchen Fällen verschiedene Resultate mit den nämlichen Salzen erhält. So findet er z. B.

für $Ba(NO_3)^2$ $-0{\cdot}8°$,
„ $Sr(NO_3)^2$ $-6°$,
für beide zusammen $-4{\cdot}3°$ und $-5{\cdot}8°$.

Guthrie giebt hier zwei verschiedene kryohydratische Temperaturen für das Gemisch beider Salze an. Nach der obigen Methode fand er $-4{\cdot}3°$; er hat also nur einen Punkt der kryohydratischen Kurve bestimmt. Die Zahl $-5{\cdot}8°$ erhielt er auf folgende Weise. Er nahm ein Gemisch von ebensoviel Molekülen $Ba(NO_3)^2$ wie $Sr(NO_3)^2$ und mischte dieses mit Eis, wobei die Temperatur sich bis $-5{\cdot}8°$ erniedrigte. Es entstand hierbei eine Lösung, und es ist nur die Frage, welche Lösung und welche feste Phasen anwesend waren. Waren beide Salze noch als feste Phasen anwesend, dann hat er die kryohydratische Temperatur des Gemisches bestimmt, war aber eins der Salze verschwunden, dann befand die Lösung sich auf einer kryohydratischen Kurve. Man sieht hieraus, dass man die Bestimmungen Guthries nicht ohne mehr, als die kryohydratischen Temperaturen eines Gemisches zweier Salze auffassen darf.

Ich habe einige Bestimmungen Guthries wiederholt und gebe sie hierunter mit seinen übrigen Bestimmungen.

	Komponenten					
Nr.	*A.*	*B.*	T_a	T_b	T_c	
1.	KNO_3	$NaNO_3$	$-2{\cdot}6°$	$-17{\cdot}5°$	$-17°$ und $-16{\cdot}8°$	*G.*
2.	KCl	$NaCl$	$-11{\cdot}4°$	$-22°$	$-21°$ und $-21{\cdot}8°$	*G.*
3.	KCl	NH_4Cl	$-11{\cdot}4°$	$-15°$	$-17°$ und $-18°$	*G.*
4.	KCl	NH_4Cl	$-10{\cdot}7°$	$-15{\cdot}3°$	$-17{\cdot}7°$	*Schr.*
5.	KCl	KNO_3	$-10{\cdot}7°$	$-2{\cdot}6°$	$-11{\cdot}4°$	*Schr.*
6.	$BaCl_2$	$SrCl_2$	$-8°$	$-17°$	$-18°$ und $-16{\cdot}7°$	*G.*
7.	$Ba(NO_3)_2$	$Sr(NO_3)_2$	$-0{\cdot}8°$	$-6°$	$-4{\cdot}3°$ und $-5{\cdot}8°$	*G.*
8.	$Ba(NO_3)_2$	$Sr(NO_3)_2$	$-0{\cdot}8°$	$-5{\cdot}6°$	$-5{\cdot}6°$	*Schr.*

Die Bestimmungen 1., 2. und 7. Guthries sind nicht mit der Theorie in Übereinstimmung; die Abweichungen sind aber klein und zu erklären, wie oben angegeben. Nr. 7 habe ich in Nr. 8 wiederholt, ich

fand keine mit einem in Zehntelgrade geteilten Thermometer zu bestimmende Temperaturerniedrigung. Man bedenke aber auch, dass $Ba(NO_3)_2$ sehr wenig löslich ist, also auch die Löslichkeit des $Sr(NO_3)_2$ wenig beeinflussen wird. Die Bestimmungen 3., 4., 5. und 6. sind mit der Theorie in völligem Einklang, so dass alle gut untersuchten Beispiele dem abgeleiteten Satz gehorchen.

Guthrie hat auch die kryohydratischen Temperaturen von Gemischen zweier Salze bestimmt, welche ein Doppelsalz bilden können.

So fand er für Na_2SO_4 $-0{\cdot}7°$,
„ $(NH_4)_2SO_4$ $-17°$,
„ beide $-7°$ und $-16°$.

Für das Gemisch beider giebt er zwei Temperaturen, woraus wiederum erhellt, dass seine Bestimmungen ganz abhängig sind von der Weise, worauf er den Versuch eingerichtet hat, und er also vielfach die Temperatur eines Punktes der kryohydratischen Kurven bestimmt hat. Überdies bleibt unsicher, was Guthrie unter einem Gemisch beider Salze versteht, da sie, wie er selbst angiebt, ein Doppelsalz bilden können. Es kann also möglicherweise nur allein das Doppelsalz als feste Phase vorhanden gewesen sein, und wir werden sehen, dass in diesem Fall die Erscheinungen wesentlich anders sind.

Weiter hat Guthrie noch Gemische zweier Salze untersucht, bei welchen doppelte Umwandlung möglich ist. Ich bespreche jetzt diese Fälle nicht, da sie nicht zu den Systemen von drei, sondern von vier Komponenten gehören.

Übereinstimmung mit der Ionentheorie.

Ich will jetzt noch zeigen, dass, insoweit es sich um verdünnte Lösungen handelt, das oben abgeleitete Gesetz auch in Übereinstimmung ist mit der elektrolytischen Dissociationstheorie. Es ist dafür genügend zu beweisen, dass in einer mit zwei Salzen gesättigten Lösung die Summe der Ionen und der undissociierten Molekeln grösser ist als dieselbe Summe, wenn die Lösung nur mit einem dieser Salze allein gesättigt ist.

Nehmen wir binäre Elektrolyte mit einem gemeinschaftlichen Ion. Sei m_0 die Löslichkeit des einen Salzes und a_0 der Dissociationsgrad der gesättigten Lösung; m_0' die Löslichkeit und a_0' der Dissociationsgrad des anderen Salzes. Seien jetzt m und m' die Löslichkeiten beider Salze in gemeinsam gesättigter Lösung, und setzt man voraus, dass bei gleicher Konzentration beide Lösungen gleich stark ionisiert sind, so

wird der Dissociationsgrad a beider Salze der gemischten Lösung der Konzentration $m + m_1$ entsprechen. Für diesen Fall giebt Nernst, wenn die beiden Salze nur wenig löslich sind, die folgenden Formeln an:

$$ma.(m+m')a = (m_0 a_0)^2 \qquad (I)$$

$$\text{und } m'a.(m+m')a = (m_0' a_0')^2. \qquad (II)$$

Dividiert man die erste Gleichung durch die zweite, so bekommt man:

$$\frac{m}{m'} = \frac{(m_0 a_0)^2}{(m_0' a_0')^2}.$$

Löst man m aus dieser Gleichung und substituiert diesen Wert in Gleichung II, so bekommt man:

$$m'a.\left[m'\frac{(m_0 a_0)^2}{(m_0' a_0')^2} + m'\right]a = (m_0' a_0')^2,$$

oder:

$$(am')^2\left[(m_0 a_0)^2 + (m_0' a_0')^2\right] = (m_0' a_0')^4,$$

$$am' = \frac{(m_0' a_0')^2}{\sqrt{(m_0 a_0)^2 + (m_0' a_0')^2}}.$$

Ebenso kann man finden:

$$am = \frac{(m_0 a_0)^2}{\sqrt{(m_0 a_0)^2 + (m_0' a_0')^2}}.$$

Zählt man die beiden letzten Gleichungen zusammen, so bekommt man:

$$a(m+m') = \sqrt{(m_0 a_0)^2 + (m_0' a_0')^2},$$

also:

$$a(m+m') > m_0 a_0 \text{ und } > m_0' a_0'. \qquad (III)$$

Die Totalsumme der Ionen in einer mit zwei Salzen gesättigten Lösung ist also grösser als die Zahl der Ionen in einer gesättigten Lösung von nur einem dieser Salze allein. Da aber angenommen wird, dass in einer gesättigten Lösung eines teilweise dissociierten Stoffes der undissociierte Anteil desselben unverändert bleibt, auch wenn ein anderer dissociierter Stoff zugesetzt wird, so hat man:

$$(1-a)(m+m') = (1-a_0)m_0 + (1-a_0')m_0',$$

also auch:

$$(1-a)(m+m') > (1-a_0)m_0 \text{ und } > (1-a_0')m_0'. \qquad (IV)$$

Da also nach III die Ionenzahl und nach IV die Anzahl undissociierter Moleküle in der gemischten Lösung grösser ist, als in jeder einzelnen Lösung, so hat man auch in einer mit zwei Salzen (binäre Elektrolyte mit einem gemeinschaftlichen Ion) gesättigten Lösung die Summe der Ionen und Molekeln grösser als dieselbe Summe bei einer nur mit einem dieser Salze allein gesättigten Lösung.

Nach dieser Regel muss daher auch der Gefrierpunkt der gemeinsam gesättigten Lösung niedriger gelegen sein als derjenige der mit dem einen oder anderen Komponenten gesättigten Lösung. Dieser Beweis gilt aber nur für verdünnte Lösungen, während obiger Beweis für alle Konzentrationen gültig ist.

Die Isothermen.

In Fig. 1 habe ich einige Isothermen gezeichnet (nämlich die punktierten Kurven). Nehmen wir an, dass b zu einer niedrigeren Temperatur gehört als a; z. B. a — 5° und b — 10°, und da c zu einer noch niedrigeren Temperatur gehören muss, stelle ich diese beispielsweise — 15°.

Nehmen wir jetzt eine Isotherme zwischen — 15° und — 10°, z. B. — 12°; auf der Kurve cd ist ein Punkt c_1, auf der Kurve ca ein Punkt a_2, und auf der Kurve cb ein Punkt b_1, welche zu dieser Temperatur von — 12° gehören. Die Isotherme wird also vorgestellt durch die geschlossene Kurve $a_2 b_1 c_1$, welche aus drei Teilen besteht; auf $a_2 c_1$ hat man A_α, auf $b_1 c_1$ B_β und auf $b_1 c_1$ Eis als feste Phase.

Die Isotherme von — 10° wird die Form $b a_1 c_2$ haben, worin $a_1 b$ die Eisisotherme ist.

Bei — 5° wird die Isotherme durch die Kurve $p_1 a c_3 p_2$ vorgestellt. Oberhalb — 5°, aber unterhalb 0° hat die Isotherme die Form $p_3 q_3$ und $q_4 c_4 p_4$, wobei also die Eisisotherme $p_3 q_3$ sich von den beiden andern Teilen getrennt hat.

Nimmt man jetzt noch, wie früher angegeben, eine dritte oder Temperaturachse OZ dabei, dann entsteht ein Körper, durch drei Flächen begrenzt. Diese drei Flächen schneiden einander in drei Kurven, deren Projektionen ac, bc und cd sind. Die Isothermen $a_2 c_1$, $a_1 c_2$, ac_3 und $q_4 c_4$, wobei A_α als feste Phase auftritt, liegen auf der Fläche, begrenzt durch die Kurven, deren Projektion ca und cd sind. Die Isothermen mit B_β als feste Phase, nämlich $b_1 c_1$, bc_2, $p_2 c_3$ und $p_4 c_4$ liegen auf der Fläche, begrenzt durch die Kurven, deren Projektionen cb und cd sind. Die Eisisothermen, nämlich $b_1 a_2$, ba_1, $p_1 a$ und $p_3 q_3$ liegen auf der Eisfläche, begrenzt durch die Kurven, deren Projektionen cb und ca sind.

Diese Eisfläche $Obca$ bildet im Raum die untere Begrenzung des Körpers, umschlossen von den Flächen bcd, dca und den Ebenen ZOY und ZOX. Sie selbst ist viereckig, indem sie umschlossen wird von den Kurven bc und ca im Raum und von den Eiskurven, welche in den Ebenen ZOY und ZOX von 0° zu den Punkten b und a sich ausdehnen.

II. Zwei Salze, welche ein nicht ohne Zersetzung lösliches Doppelsalz bilden.

Nennen wir die beiden Salze wiederum A_α und B_β, das Doppelsalz $A.nB.H_2O = D$ und Lösung und Dampf wiederum L und V. Es können also jetzt zwei vollkommen heterogene Gleichgewichte auftreten, nämlich die Systeme:

D, A_α, L und V

und D, B_β, L und V.

Die Lösungen dieser Systeme sind in Fig. 2 durch die Punkte der Kurven cc' und dd' dargestellt. Da wir angenommen haben: das Doppelsalz sei nicht ohne Zersetzung löslich, müssen die beiden Kurven an derselben Seite der Linie OS liegen, wenn S die Zusammensetzung des

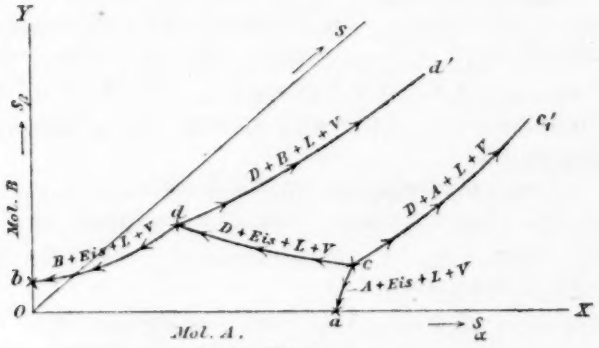


Fig. 2.

Doppelsalzes vorstellt. Nehmen wir noch an, dass es die Komponente B ist, welche sich aus dem Doppelsalze bei Lösung ausscheidet, dann müssen diese beiden Kurven in dem Winkel SOX liegen. [Siehe meine Abhandlung: „Über das Gleichgewicht von $PbJ_2\,KJ.2\,H_2O$“ [1]) und „Graphische Ableitungen“ [2]).]

Wenn beide Systeme abgekühlt werden, wird endlich Eis auskrystallisieren und erhalten wir bei dem einen System die Phasen:

D, A_α, Eis, L und V.

Diese Lösung wird in Fig. 2 durch c dargestellt, und stellen wir die kryohydratische Temperatur $= T_c$.

Das andere System giebt bei Abkühlung die Phasen:

D, B_β, Eis, L und V.

---

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 57. 1892.

[2]) Diese Zeitschr. **11**, 75. 1893.

Diese Lösung werde durch d vorgestellt, und nennen wir diese kryohydratische Temperatur T_d.

Wenn wir wiederum durch a und b die kryohydratischen Lösungen der Salze A_α und B_β vorstellen und die kryohydratischen Temperaturen T_a und T_b nennen, so haben wir also bereits vier kryohydratische Punkte.

Wie leicht einzusehen, giebt es jetzt noch drei kryohydratische Kurven, nämlich dc mit den Phasen: $D + \text{Eis} + L + V$; ac mit den Phasen: $A + \text{Eis} + L + V$ und bd mit den Phasen: $B + \text{Eis} + L + V$.

Es kommen also vor:

1.	Ein	kryohydrat.	Punkt	a	mit den	Phasen:	$A + \text{Eis} + L + V$.
2.	„	„	„	b	„	„	$B + \text{Eis} + L + V$.
3.	„	„	„	c	„	„	$A + D + \text{Eis} + L + V$.
4.	„	„	„	d	„	„	$B + D + \text{Eis} + L + V$.
5.	Eine	„	Kurve	ac	„	„	$A + \text{Eis} + L + V$.
6.	„	„	„	bd	„	„	$B + \text{Eis} + L + V$.
7.	„	„	„	cd	„	„	$D + \text{Eis} + L + V$.

Es ist hier auch leicht einzusehen, warum die Lösungen unter 1., 2., 3. und 4. eine bestimmte Zusammensetzung besitzen, während die unter 5., 6. und 7. ihre Zusammensetzung der Kurven ac, bd und cd entlang ändern müssen.

Ich werde jetzt beweisen, dass T_c stets eine niedrigere Temperatur ist wie T_a; T_d niedriger wie T_b und T_c niedriger wie T_d.

Nehmen wir erst den Quintupelpunkt c, wo die Phasen auftreten:

$$A + D + \text{Eis} + L + V.$$

Durch Wärmezufuhr wird eine Reaktion dieser fünf Phasen untereinander stattfinden. Bestimmen wir diese Umwandlung, und lassen wir wiederum den Wasserdampf ausser Betrachtung. Wenn ein wenig Eis schmilzt, muss dieses Wasser wiederum Lösung bilden, von der Zusammensetzung durch c angegeben. Da die Lösung aber mehr Molekeln A wie B enthält, muss nicht allein D, sondern auch noch A gelöst werden. Die Umwandlung ist also:

$$\text{Eis} + D + A = L.$$

Diese Umwandlungsgleichung folgt auch aus der graphischen Ableitung, wenn c innerhalb des Dreieckes OSS_a gelegen ist. Da nun das System $D + A + L + V$ bei höheren Temperaturen auftritt als T_c, wo Eisbildung stattfindet, so muss die Umwandlungsreaktion:

$$\text{Eis} + D + A \rightarrow L$$

sich unter Wärmeaufnahme vollziehen.

Dieser Reaktion zufolge kann man durch Wärmezufuhr entweder das Eis oder D oder A zum Verschwinden bringen, und können also aus den fünf Phasen:

$$A + D + \text{Eis} + L + V$$

des Quintupelpunktes c bei Wärmezufuhr entstehen:

ausserhalb des Systems mit den Phasen: $A + D + L + V$

noch die beiden Systeme: $D + \text{Eis} + L + V$

und $A + \text{Eis} + L + V$,

welche Systeme durch die Kurven cd und ca dargestellt sind.

Da diese Systeme durch Wärmezufuhr entstehen, werden sie auch bei höherer Temperatur auftreten; also von c aus gehen die Kurven cc', ca und cd nach höheren Temperaturen, wie es in der Fig. 2 durch die Richtung der Pfeilchen angegeben ist.

Hieraus erfolgt also: T_c ist eine niedrigere Temperatur als T_a und T_d.

Nehmen wir jetzt den Quintupelpunkt d mit den Phasen:

$$D + B + \text{Eis} + L + V.$$

Die Umwandlungsreaktion ist hier:

$$\text{Eis} + D = L + B.$$

Das Wasser, das nämlich aus dem Eis entsteht, muss die Lösung d bilden; diese Lösung enthält aber weniger Molekeln B wie A. Wenn sich also Doppelsalz löst, dann enthält die Lösung ebenso viel Mol. B wie Mol. A; es müssen sich also einige Mol. B ausscheiden. Bei der Annahme, dass das System $D + B + L + V$ bei einer höheren Temperatur auftritt als $D + B + \text{Eis} + L + V$, erfolgt die Reaktion:

$$\text{Eis} + D \rightarrow L + B$$

unter Wärmebindung.

Durch Wärmezufuhr kann man also entweder das Eis oder D zum Verschwinden bringen; durch Wärmeabfuhr B oder L.

Aus den fünf Phasen $B + D + \text{Eis} + L + V$ des Quintupelpunktes d entstehen also durch Wärmezufuhr:

das System mit den Phasen: $B + D + L + V$,

„ „ „ „ „ $B + \text{Eis} + L + V$,

und bei Wärmeabfuhr die Systeme mit den Phasen:

$$D + \text{Eis} + L + V$$

und $\text{Eis} + D + B + V$.

Die beiden ersten Systeme, welche durch dd' und db vorgestellt sind, gehen also von d aus nach höheren Temperaturen; das vorletzte System, welches durch die Kurve dc vorgestellt ist, geht also von d aus nach niedrigeren Temperaturen, wie in der Fig. 2 durch die Richtung

der Pfeilchen angegeben ist. Das System Eis $+ D + B + V$ kann in der Figur nicht zum Ausdruck kommen, weil darin die Lösung nicht auftritt.

Fassen wir das obige zusammen, so erhalten wir für die kryohydratischen Kurven:

1. Die Kurve ac geht von c aus nach höheren Temperaturen,
2. „ „ bd „ „ d „ „ „ „
3. „ „ cd „ „ c „ „ „ „
4. „ „ cd „ „ d „ „ niedrigeren „

Es folgt also aus 1. $T_c < T_a$,
„ 2. $T_d < T_b$,
und aus 3. und 4. $T_c < T_d$.

Die Ungleichungen $T_c < T_a$ und $T_d < T_b$ geben also:

II. Die kryohydratische Temperatur einer Lösung im Gleichgewicht mit Doppelsalz und einer seiner Komponenten ist niedriger wie die kryohydratische Temperatur einer Lösung im Gleichgewicht mit dieser Komponente allein.

Um die Ungleichung $T_c < T_d$ zu formulieren, bedenke man, dass T_c die kryohydratische Temperatur des Systems $D + A + L + V$ ist, Es tritt hier also neben dem Doppelsalze die Komponente A auf, welche sich nicht aus dem Doppelsalze bei der Lösung absetzt. T_d ist die kryohydratische Temperatur des Systems $D + B + L + V$, wobei neben dem Doppelsalz die Komponente B auftritt, welche sich wohl aus dem Doppelsalze absetzt.

Wir erhalten also:

III. Die kryohydratische Temperatur einer Lösung, im Gleichgewicht mit Doppelsalz und der Komponente, die sich nicht absetzt, ist niedriger als die kryohydratische Temperatur einer Lösung im Gleichgewicht mit Doppelsalz und die Komponente, die sich wohl absetzt.

Als experimentelles Beispiel habe ich das Doppelsalz $PbJ_2.KJ.2H_2O$ untersucht. Dieses Doppelsalz ist nicht ohne Zersetzung löslich, und wenn wir auf der X-Axe die Mol. KJ und auf der Y-Axe die Mol. PbJ_2 angeben, dann liegen die beiden Kurven $D + A + L + V$ und $D + B + L + V$ in dem Winkel SOX[1]).

Ich fand: für die kryohydratische Temperatur des Punktes b (also der Lösung im Gleichgewicht mit PbJ_2) 0°, für d −2·8°, für c −22·8°

[1]) Siehe meine Abhandlung: Diese Zeitschr. **10**, 4.

und für d $-22{\cdot}4^0$, was also mit den theoretischen Ableitungen im Einklang ist.

Ich habe auch, im Punkte b anfangend (Fig. 2), die Kurve bd und dc durchlaufen; die letztere aber nur teilweise. Ich nahm nämlich eine Lösung, wobei PbJ_2 als feste Phase (also Lösung b) sich befand, und liess ein wenig Wasser gefrieren. Ich versetzte diese Lösung allmählich mit KJ und bestimmte jedesmal die kryohydratische Temperatur. Die Lösung änderte sich also der Kurve bd entlang und die Temperatur ebenso. Ich fand hintereinander: $-1{\cdot}6^0$, $-2{\cdot}1^0$, $-2{\cdot}4^0$, $-2{\cdot}5^0$, $-2{\cdot}7^0$ und als ich im Punkte d angelangt war $-2{\cdot}8^0$. Bei weiterer Hinzufügung von KJ blieb diese kryohydratische Temperatur konstant; ich hatte nämlich in d die Phasen zusammen: $D + PbJ_2 +$ Eis $+ L + V$; es wandelte sich jetzt das PbJ_2 mit dem hinzugefügten KJ in Doppelsalz um. Als aber alles PbJ_2 in Doppelsalz umgewandelt war und ich also die Phasen $D +$ Eis $+ L + V$ zusammen hatte, ging die Lösung, bei weiterer Hinzufügung von KJ, auf die Kurve dc über, und wurde die kryohydratische Temperatur immer niedriger. Sie würde sich bis $-22{\cdot}8^0$, der kryohydratischen Temperatur des Punktes c, erniedrigt haben, wenn ich den Versuch zum Ende durchgeführt hätte. Ich habe die Kurve dc von d aus, $-2{\cdot}8^0$ bis $-10{\cdot}8^0$, durchlaufen und die Zusammensetzung dieser Lösung bestimmt[1]). Für ihre Zusammensetzung fand ich: in 100 Mol. H_2O gelöst 5·63 Mol. KJ und 0·01 Mol. PbJ_2.

Es ergiebt sich also, dass nur sehr wenig PbJ_2 in Lösung ist.

Ich hätte auch mit der Lösung des Punktes a anfangen können, wo allein KJ und Eis als feste Phasen auftreten; bei Hinzufügung von PbJ_2 musste die kryohydratische Temperatur sich erst bis c erniedrigt haben, an dieser Stelle konstant bleiben, bis alles KJ in Doppelsalz umgewandelt war, und dann bis zu der kryohydratischen Temperatur des Punktes d steigen. In dieser Richtung muss also erst eine Temperaturerniedrigung und später eine Temperaturerhöhung stattfinden.

Meine früheren Untersuchungen über das Gleichgewicht H_2O, PbJ_2 und KJ sind also nach der einen Richtung abgeschlossen, da der früher konstruierte Körper an der einen Seite durch die Eisfläche begrenzt ist. Der Körper war bereits begrenzt durch drei Flächen, deren Lösungen jede mit einer festen Komponenten im Gleichgewicht waren. Die unteren Begrenzungen dieser Flächen, welche durch die Schneidung

[1]) Die Analysemethode ist dieselbe, wie früher angegeben, in dieser Zeitschr. 9, 61. 1892.

mit der Eisfläche entstehen, sind jetzt bekannt; die Fläche mit PbJ_2 als feste Phase ist begrenzt durch die Kurve bd, worauf die festen Phasen: PbJ_2 und Eis; die Fläche mit Doppelsalz als feste Phase ist begrenzt durch die Kurve dc mit Doppelsalz und Eis als feste Phasen; und ebenso die Fläche mit KJ als feste Phase durch die Kurve ca, worauf KJ und Eis als feste Phasen auftreten.

Die Eisfläche, deren Projektion von $Obdca$ gebildet wird, ist jetzt fünfeckig, indem sie ausser von den Kurven bd, dc, ca auch noch umschlossen wird von den Eiskurven, welche in den Ebenen ZOY und ZOX von 0° bis zu den Punkten b und a sich ausdehnen.

III. Zwei Salze, welche ein ohne Zersetzung lösliches Doppelsalz bilden.

Wenn das Doppelsalz ohne Zersetzung löslich ist, werden die beiden Kurven cc' und dd' der Fig. 2 nicht mehr an derselben Seite der Linie OS liegen, sondern wie in Fig. 3 an verschiedenen Seiten. Es ergeben sich auch in diesem Falle die 4 kryohydratischen Punkte a, b, c und d, und die 3 kryohydratischen Kurven ac, bd und dc mit den Phasen, die in der Figur angegeben sind, Da jetzt die Punkte c und d an verschiedenen Seiten der Linie OS liegen, schneidet die kryohydratische Kurve dc die Linie OS im Punkte e.

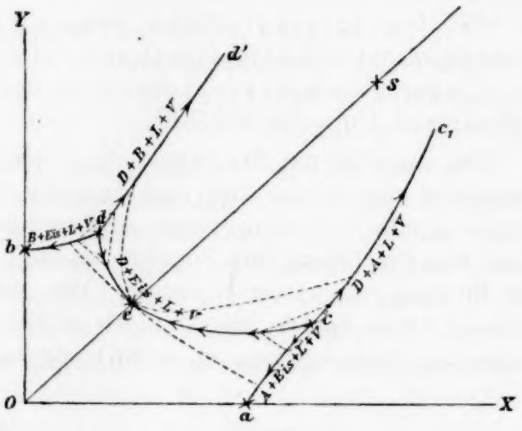


Fig. 3.

Die Umwandlungsgleichungen in c und d sind sehr leicht zu bestimmen. Man findet

in c: $\text{Eis} + D + A \rightleftarrows L$

in d: $\text{Eis} + D + B \rightleftarrows L.$

Bedenkt man noch, dass man in c die Phasen

$$\text{Eis} + D + A + L + V$$

und in d die Phasen

$$\text{Eis} + D + B + L + V$$

zusammen hat, so kann man, wie im vorigen Falle, leicht ableiten[1]):

1. die Kurve ac geht von c aus nach höheren Temperaturen
2. „ „ bd „ „ d „ „ „ „
3. „ „ ce „ „ c „ „ „ „
4. „ „ de „ „ d „ „ „ „

Aus 1. und 2. folgt wiederum Satz II (siehe oben), aber jetzt für den Fall, dass das Doppelsalz ohne Zersetzung löslich ist.

Die Kurve cd hat jetzt die merkwürdige Eigenschaft, dass sie von den beiden Endpunkten c und d nach höheren Temperaturen geht. Es muss also irgendwo eine Maximaltemperatur zwischen c und d auftreten. Diese Maximaltemperatur gehört zum Schneidepunkte e von OS mit der Kurve cd. Den theoretischen Beweis für diesen Satz werde ich sogleich besprechen. In e ist das Verhältnis der Mol. A und B demjenigen des Doppelsalzes gleich; e stellt also die kryohydratische Lösung des reinen Doppelsalzes vor, und da c und d zu niedrigeren Temperaturen gehören wie e, hat man also:

IV. Die kryohydratische Temperatur einer Lösung im Gleichgewicht mit Doppelsalz und einer seiner Komponenten ist niedriger als die kryohydratische Temperatur einer reinen Lösung von Doppelsalz allein.

Hat man also das Kryohydrat einer Lösung im Gleichgewicht mit Doppelsalz und A, und fügt man dann die Komponente B hinzu, so wird erst alles A in Doppelsalz umgewandelt. Ist dieses geschehen, dann wird die Lösung ihre Zusammensetzung der Kurve cd entlang in die Richtung von c nach d ändern. Man sieht die Temperatur fortwährend höher werden, bis wir in e eine Lösung des Doppelsalzes erhalten und dann wiederum in die Richtung nach d abnehmen.

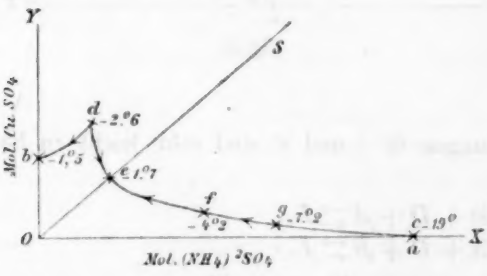


Fig. 4.

Als experimentelles Beispiel dieser Art nehme ich das Doppelsalz $CuSO_4.(NH_4)_2SO_4\,6H_2O$. In Fig. 4 ist die Zahl der Molekeln $(NH_4)_2SO_4$, welche in 100 Mol. H_2O gelöst sind, als x genommen, und ebenso die Mol. $CuSO_4$ als y.

[1]) Man vergleiche nur den Punkt c der Figur 3 mit dem nämlichen Punkte in Figur 2.

Der Punkt b stellt die kryohydratische Lösung von $CuSO_4.5H_2O$ vor; d die kryohydratische Lösung von $CuSO_4.5H_2O$ + Doppelsalz; e die kryohydratische Lösung von Doppelsalz allein. Die Punkte a und c der Fig. 3 sind in diesem Falle experimentell nicht zu unterscheiden. Bedenkt man, dass in c neben dem Doppelsalz noch $(NH_4)_2SO_4$ als feste Phase auftritt und dass dieses das $CuSO_4$, wie bekannt, nahezu völlig aus der Lösung verdrängt, so kann dieses uns nicht wundern. Die beiden Punkte c und a fallen also zusammen, nicht allein für die Zusammensetzung der Lösungen, sondern auch für ihre kryohydratischen Temperaturen.

Die Zahlen, welche bei den Punkten b, d, e, f, g und c (mit a) stehen, geben die kryohydratischen Temperaturen dieser Lösungen an.

Um die Form der Kurven zu bestimmen, habe ich einige Lösungen analysiert[1]); ich fand

		In 100 Mol. H_2O gelöst:		
Feste Salze neben Eis	Lösung	Temp.	Mol. $(NH_4)_2SO_4$	Mol. $CuSO_4$
$CuSO_4.5H_2O$	b	— 1·5°	0·	1·31
$D + CuSO_4.5H_2O$	d	— 2·6°	0·24	1·88
Doppelsalz allein	e	— 1·7°	0·68	0·68
„ „	f	— 4·2°	2·33	0·102
„ „	g	— 7·2°	3·8	0·05
$D + (NH_4)_2SO_4$	a	— 19 °	9·7 (nach G.)	0

Die beobachteten kryohydratischen Temperaturen sind in Übereinstimmung mit obigen theoretischen Betrachtungen. Um dieses noch deutlicher zu beweisen, nahm ich eine Lösung von $CuSO_4$ mit Eis, deren Zusammensetzung also durch b mit der kryohydratischen Temperatur — 1·5° vorgestellt wird. Diese Lösung versetzte ich fortwährend mit geringen Mengen $(NH_4)_2SO_4$ und sah die Temperatur allmählich abnehmen bis — 2·6°, wobei sie konstant blieb, bis alles festes $CuSO_4.5H_2O$ durch Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$ in Doppelsalz umgewandelt war. Wenn ich dann noch mehr $(NH_4)_2SO_4$ hinzufügte, sah ich die Temperatur jedesmal zunehmen, wie die folgenden Zahlen angeben: — 2·5°, — 2·4°, — 2·3°, — 2·1°, — 1·9°, — 1·8°, — 1·7°. Ich war jetzt mit meiner Lösung in e angelangt, und es musste also bei weiterer Hinzufügung von $(NH_4)_2SO_4$ die Temperatur wiederum abnehmen. Dieses geschah auch wirklich, denn ich fand weiter — 1·8°, — 1·9°, — 2·3°, — 4·3°, — 8°. Die Lösung war jetzt also dem Punkte g

[1]) In einem bestimmten Teil einer abgewogenen Menge der Lösung wurde das SO_3 als $BaSO_4$ bestimmt, das Cu nach der Methode von „De Haen" titriert.

(Temp. $-7{\cdot}2^0$) nahe gekommen; durch Zusatz von $CuSO_4.5H_2O$ führte ich sie von g nach d zurück und fand auffolgend die Temperaturen $-4{\cdot}3^0$, $-3{\cdot}2^0$, $-2{\cdot}7^0$, -2^0, $-1{\cdot}9^0$, $-1{\cdot}8^0$, $-1{\cdot}8^0$, $-1{\cdot}9^0$, -2^0, $-2{\cdot}3^0$, $-2{\cdot}6^0$. Man sieht jetzt die Temperatur erst abnehmen und später zunehmen. Bei allen diesen Versuchen wurde Sorge getragen, dass immer Eis anwesend blieb.

Ein zweites Beispiel dieser Art hat man in dem Doppelsalze $CuCl_2.2NH_4Cl.2H_2O$. In Fig. 5 sind die Mol. $CuCl_2$ auf der X-Axe und die Molek. NH_4Cl auf der Y-Axe ausgesetzt. Die kryohydratische Temperatur der Lösung b (also von Eis + NH_4Cl) ist $-15{\cdot}3^0$, der Lösung d (Eis + NH_4Cl + Doppelsalz als feste Phasen) $-15{\cdot}7^0$; der Lösung e (reine Lösung des Doppelsalzes mit Doppelsalz allein) $-12{\cdot}7^0$. Die Lösungen c und a sind nicht in dieser Figur eingetragen; die kryohydratische Temperatur von a (Lösung von $CuCl_2.2H_2O$) liegt bereits niedriger als -42^0 und ist bei diesem Versuche nicht weiter bestimmt.

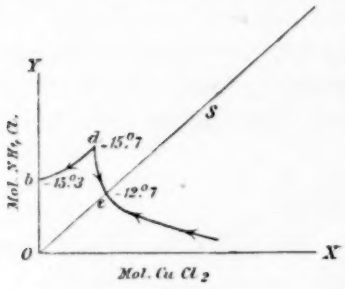


Fig. 5.

Die beobachteten Zahlen sind wieder mit der Theorie in Übereinstimmung, auch habe ich mich, wie beim vorigen Doppelsalze, experimentell überzeugt, dass von d aus die Temperatur erst bis $-12{\cdot}7^0$ zunahm, um danach wiederum abzunehmen, wenn $CuCl_2.2H_2O$ fortwährend zu der Lösung hinzugefügt wurde.

Um nicht zu ausführlich zu werden, unterlasse ich die Diskussion der verschiedenen Formen der Isothermen und habe in Fig. 3 nur einige dieser durch punktierte Kurven angegeben. Ich hoffe hierauf zurückzukommen in einer folgenden Abhandlung über Dampfspannungen in Systemen von drei Körpern.

Nur sei hervorgehoben, dass, wenn man diese Isothermen auf einer dritten Temperaturaxe aussetzt, der entstehende Körper im allgemeinen ähnliche Gestalt hat, wie für den Fall, dass das Doppelsalz nicht ohne Zersetzung löslich war. Die Eisfläche, deren Projektion von $Obdca$ gebildet wird, ist auch jetzt fünfeckig, bildet wie auch zuvor die untere Begrenzung der drei Flächen des Doppelsalzes und der beiden Komponenten. Sie hat aber jetzt eine sehr eigentümliche Gestalt, verursacht durch das Temperaturmaximum, welches auftritt auf der Kurve cd, womit sie die Doppelsalzfläche schneidet.

Die rechte Einsicht in die beschriebenen Erscheinungen wird sehr

gefördert, wenn man sich eine schematische Figur im Raume darstellt für die drei unterschiedenen Fälle.

Die obigen Resultate sind noch auf verschiedene andere Wege zu erhalten. In meiner vorigen Abhandlung über die Umwandlungskurven[1]) sind zwei Wege angegeben zur Bestimmung der Lage der Umwandlungskurven von zwei Doppelsalzen. Die jetzige Abhandlung über die kryohydratischen Kurven könnte ich als einen besondern Fall der Umwandlungskurven behandelt haben, indem Eis als ein Doppelsalz betrachtet werden kann mit unendlich viel Wasser. Im allgemeinen hat bei den Systemen dreier Körper jede Kurve, worauf zwei feste Phasen auftreten, dieselbe Eigenschaft als die Umwandlungskurve. In dem Falle der kryohydratischen Kurven hat man als feste Phasen Eis und Doppelsalz oder Eis und eine der Komponenten. Der Leser wird die zweite bei der Umwandlungskurve befolgte Methode auch leicht auf diese kryohydratischen Kurven anwenden und die damals abgeleiteten Folgerungen auch auf sie übertragen können. So kann man unter andern den Beweis übernehmen, dass die Umwandlungskurve in ihrem Schneidepunkte mit der Linie OS die durch diesen Schneidepunkt gehenden Isothermen berührt. Bei den kryohydratischen Kurven ergiebt sich also, dass die (Fig. 3) durch e gehenden Isothermen in e die kryohydratische Kurve berühren und die Lösung e zum Temperaturmaximum gehört.

Wie oben schon gesagt, kann man jede Kurve, worauf zwei feste Phasen anwesend sind, als Umwandlungskurve auffassen. Man hat davon folgende Typen:

1. $D + D' + L + V$
2. $D + A + L + V$
3. $D + B + L + V$
4. $D + \text{Eis} + L + V$
5. $A + \text{Eis} + L + V$
6. $B + \text{Eis} + L + V$

und wenn zwei Hydrate von A, z. B. A_1 und A_2, zusammenkommen, auch noch

7. $A_1 + A_2 + L + V.$

Die Fälle 2 und 3 sind die bei den Doppelsalzen gewöhnlich bestimmten Gleichgewichtskurven.

Fall 1. habe ich schon in meiner Abhandlung über die Umwandlungskurve besprochen nach Anlass der Doppelsalze von $CuCl_2$ und

[1]) Diese Zeitschr. 11, 94.

KCl von Meyerhoffer und derjenigen von PbJ_2 und *KJ* von mir untersucht.

Fall 4., 5. und 6 sind die jetzt behandelten kryohydratischen Kurven.

Fall 7. ist noch nicht beschrieben; ich behalte mir die Mitteilung davon vor, bis unsere experimentelle Arbeit über ein System mit drei Körpern, wobei verschiedene dieser Kurven auftreten, abgeschlossen sein wird.

Die in dieser Abhandlung angewandte Regel zur Bestimmung der Temperaturänderung, welche stattfindet, wenn man aus den kryohydratischen Punkten übergeht auf eine der drei Kurven für das Gleichgewicht zweier festen Körper mit Lösung — ist nur eine der vielen Formen, worin man zum Ausdruck bringen kann das Prinzip der Verschiebung des Gleichgewichts bei Änderung der Werte einer Veränderlichen des Systems: Die Verschiebung vollzieht sich in solcher Richtung, dass diese der Änderung entgegen wirkt.

Für die geschichtliche Entwicklung dieses Prinzips, sowie seiner Begründung auf thermodynamischem Wege, oder auf Stabilitätsbedingungen, verweise ich nach dem betreffenden Kapitel von Duhems Introduction à la Mécanique Chimique [1]). Nur muss ich dabei bemerken, dass der geehrte Verfasser dabei, nach meiner Ansicht, Herrn Willard Gibbs nicht vollkommen Recht hat widerfahren lassen.

Dieser hat nämlich bereits in vollkommen klarer Weise das Gesetz der Verschiebung des Gleichgewichts durch Temperaturänderung bei konstantem Druck (oder Druckänderung bei konstanter Temperatur) in ihrer Abhängigkeit vom Zeichen der Wärmetönung (oder Volumänderung) angegeben, und zwar für die Systeme zweier Bestandteile in drei Phasen oder dreier Bestandteile in vier Phasen [2]).

In dieser Hinsicht ist Gibbs daher unbedingt Herrn Moutier vorgegangen, wenn dieser auch unabhängig zur Formulierung des nämlichen Gesetzes gekommen ist, und dabei das Verdienst hat, es zuerst zur Erklärung chemischer Erscheinungen angewandt zu haben.

Die in dieser Abhandlung besprochenen kryohydratischen Punkte gehören nun zur Kategorie der Systeme mit drei Bestandteilen und vier Phasen. Daher kann man die Beweisführung Gibbs' auf diese Beispiele genau übertragen. Sie beruht auf der Betrachtung der Potentialkurven oder -Flächen. Wiewohl diese Methode der graphischen

---

[1]) Gand. Librairie Hoste 1893.

[2]) Thermodynam. Studien (Übersetzung von Ostwald) S. 144 u. 146.

Behandlung thermodynamischer Probleme nur auf solche Systeme anwendbar ist, welche zwei oder drei Bestandteile enthalten, bietet sie entschiedene Vorteile für die Übersichtlichkeit der Gleichgewichtszustände. Wer sich für eine dergleiche Behandlung vorliegender Beispiele interessiert, wird schon einen genügenden Leitfaden finden in der Abhandlung des Herrn van Rijn van Alkemade[1]), welcher eine grosse Anzahl Spezialfälle bei Systemen aus zwei oder drei Bestandteilen nach Gibbs' Beispiel behandelt hat. Für viele dieser Fälle war jedoch das Prinzip der Verschiebung des Gleichgewichts bei Temperatur- oder Druckänderung bereits von Herrn Bakhuis Roozeboom zur Erklärung benutzt.

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 289.

Leiden, Anorgan. chem. Univers.-Laboratorium, 6. Mai 1893.

Über den Erfinder der Methode des Schwebens zur Dichtebestimmung bei festen Körpern.

Von

W. Ostwald.

Die Bestimmung von spezifischen Gewichten fester Körper durch Herstellung einer Flüssigkeit, in welcher sie eben schweben, wird von Retgers[1]) auf Dufour zurückgeführt, welcher das Verfahren 1860 angewendet hat. Wie ich eben finde, ist die Sache mindestens ein halbes Jahrhundert älter und schon von Davy bei seiner berühmten Untersuchung über die Zerlegung der Alkalien benutzt worden. Die Stelle[2]) lautet in deutscher Übertragung:

„Sein (des Metalls aus Natron) spezifisches Gewicht ist kleiner, als das des Wassers. Es schwimmt in Sassafrasöl von 1·096, Wasser gleich 1 gesetzt, und sinkt in Naphta vom spezifischen Gewicht 0·861 unter. Dieser Umstand ermöglichte mir, den Punkt mit Genauigkeit zu bestimmen. Ich mischte Sassafrasöl und Naphta, welche sich sehr vollständig vereinigen, unter Beobachtung der Verhältnisse zusammen, bis ich eine Flüssigkeit hatte, in welcher es oben oder unten in Ruhe blieb; und diese Flüssigkeit bestand aus nahezu zwölf Teilen Naphta und fünf Sassafrasöl, was ein spezifisches Gewicht ergiebt, das sich zu dem des Wassers nahezu wie neun zu zehn verhält, oder genauer, wie 0·9348 zu 1."

---

[1]) Diese Zeitschr. 11, 328 Anmerkung. 1893.

[2]) Phil. Trans. 1808, S. 21.

Leipzig, Juni 1893.

Die Ermittlung der stereochemischen Winkelgrössen auf krystallographischem Wege.

Von

E. Nickel in Berlin.

Wenn man sich den Mittelpunkt eines regulären Tetraëders mit den vier Eckpunkten verbunden denkt, so entstehen vier verschiedene Richtungen im Raume: ein vierstrahliges Bündel in der Sprache der Mathematik. Nach den Lehren der Stereochemie[1]) wirken nun bekanntlich die Wertigkeiten eines Kohlenstoffatoms in vier solchen Richtungen. Sie mögen kurz als Wertigkeitsstrahlen bezeichnet werden.

Wenn zwei Atome zur Gruppe $C—C$ zusammentreten, so denkt man sich zwei Tetraëder in der Weise aneinander gelagert, dass die Verbindungslinie der beiden Tetraëdermittelpunkte, die Centrale, durch den gemeinschaftlichen Eckpunkt geht. Hieran würde übrigens nichts geändert werden, wenn die Tetraëder durch Parallelverschiebung teilweise ineinander versenkt würden.

Tritt zu Gruppe $C—C$ ein drittes Kohlenstoffatom hinzu, indem sich die Kette $C—C—C$ des Propans bildet, so muss stereochemisch betrachtet das dritte Kohlenstoffatom in der erwähnten Art an dem zweiten befestigt werden. Daraus folgt, „dass die drei Kohlenstoffatome unmöglich in einer geraden Linie liegen können“[2]). Durch Modelle, die jetzt käuflich sind, lassen sich diese Verhältnisse leicht anschaulich machen.

Besonders für die Stereochemie der Ringbildung (vgl. Meyerhoffer S. 88) ist es von Interesse, die Grösse des Winkels der Reihe $C—C—C$ zu ermitteln. Die Berechnung lässt sich hier und in dem anderen Falle, worauf im Meyerhoffer nicht aufmerksam gemacht ist, leicht zurückführen auf entsprechende krystallographisch bekannte Winkel.

Die beiden Centralen, die von dem mittleren Tetraëder nach den beiden anderen Vierflächern gehen, fallen zusammen mit zwei Wertigkeitsstrahlen des mittleren Tetraëders. Jeder Wertigkeitsstrahl steht

[1]) Vgl. Stereochemie von J. H. van't Hoff, bearb. von Meyerhoffer. 1892.

[2]) Victor Meyer, Ergebnisse und Ziele der stereochem. Forschung. 1890.

aber, wie leicht einzusehen ist, senkrecht auf der gegenüberliegenden Tetraëderfläche. Der Winkel, der von zwei Geraden gebildet wird, die auf je einer Ebene senkrecht stehen, ist aber allgemein gleich dem Flächenwinkel jener Ebenen. Das ist aus der Krystallographie bekannt. Der Winkel der Wertigkeitsstrahlen lässt sich also durch den Winkel der Flächen ersetzen.

Der Flächenwinkel zweier Tetraëderflächen ist aber auch gleich dem Flächenwinkel des Oktaëders, nämlich

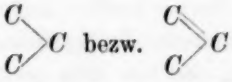
	70°	31′	43·6″
bezw.	109	28′	16·4″.

In ähnlicher Weise lässt sich der Winkel berechnen, der durch die Kette $C{=}C{-}C$ gebildet wird. Die Atomgruppe $C{=}C$ wird stereochemisch dargestellt durch zwei Tetraëder, die eine Kante gemeinsam haben und die gegeneinander gleich geneigt sind. Bei dieser Lagerung steht die Centrale auf der gemeinschaftlichen Kante im Mittelpunkt derselben senkrecht. Wenn sich an die Gruppe $C{=}C$ ein drittes Atom mit einfacher Bindung anlagert, so geht die zweite Centrale, wie oben erörtert, einfach in der Richtung eines Wertigkeitsstrahles. Die Richtung der beiden Centralen können wir ersetzt denken durch Flächen, die dazu senkrecht sind. Die Fläche, die der zweiten Centrale entspricht, ist eine Tetraëderfläche bezw. Oktaëderfläche. Die andere Fläche, senkrecht auf der ersten Centrale, würde die Kante des Tetraëders grade abstumpfen. Die (sechs) Tetraëderkanten können ja aber nur durch einen Sechsflächner, durch den Würfel abgestumpft werden. Der Winkel der beiden Centralen der Atomgruppe $C{=}C{-}C$ ist also gleich dem Winkel der Kombination von 0 und $\infty 0\infty$ oder in Millerschen Symbolen $\measuredangle$ (111; 100). Dieser ist

	54°	44′	8·2″
bezw.	125°	15′	51·8″.

Er nähert sich sehr dem Winkel von 120°, der der Kekuléschen Sechseckformel des Benzols zu Grunde liegt.

Durch die Schreibweise



könnte man auch in den Strukturformeln den oben berechneten „Centralenwinkel“ andeuten.

Über die Bedeutung der elektromotorischen Kraft für elektrolytische Metalltrennungen.

Von

H. Freudenberg.

Die quantitative Bestimmung von Metallen mit Hilfe des galvanischen Stroms ist in den letzten Jahren von vielen Seiten in Angriff genommen und besonders von Classen sehr vervollkommnet worden. Es existieren genaue Angaben über die Lösungen und über die Stromstärken, welche zur Fällung der verschiedenen Metalle am geeignetsten sind; aber ein Faktor ist dabei völlig vernachlässigt worden, trotzdem er von der grössten Bedeutung ist, es ist dies die elektromotorische Kraft.

Das Verdienst, zuerst auf die Wichtigkeit derselben für elektrolytische Abscheidungen hingewiesen zu haben, gebührt Kiliani[1]). Er spricht mit klaren Worten aus, dass durch die Anwendung von Spannungen, welche annähernd den Wärmetönungen entsprächen, es möglich sei, Metalle quantitativ voneinander zu scheiden, und er beweist seine Behauptung durch die Ausführung einer Trennung von Silber und Kupfer in ihren Nitratlösungen unter Benutzung einer Spannung von 1·17 Volt. Doch haben seine Arbeiten merkwürdiger Weise auf die Methoden der chemischen Analyse gar keinen Einfluss ausgeübt und sind auch in dieser Richtung nicht fortgesetzt worden. Die Ursache dafür ist wohl hauptsächlich darin zu suchen, dass die theoretischen Anschauungen auf diesem Gebiete noch nicht genügend entwickelt waren. Besonders herrschte immer noch darüber Unklarheit, ob die Fällung eines Metalls ausschliesslich erst bei einer bestimmten Spannung erfolgt, oder ob dieselbe einen allmählichen Verlauf nimmt und zwar derart, dass sie schon bei den schwächsten Spannungen beginnt und bei einem gewissen Grad derselben ein Maximum erreicht, über welches hinaus nur noch eine geringe Vermehrung der Fällbarkeit eintritt. Darüber hatte auch Kilianis Arbeit keine zuverlässige Entscheidung gegeben. Denn auch sie liess noch immer die Erklärung offen, dass, wenn nur die Fällungsmaxima zweier Metalle genügend weit voneinander entfernt seien, sich

[1]) Berg- und hüttenmännische Zeitung 1883.

auch dann eine für elektrolytische Zwecke ausreichende Trennung erzielen lassen müsse. Zu gunsten dieser Ansicht scheinen auch mancherlei Beobachtungen zu sprechen, z. B. das allmähliche Anwachsen des Polarisationsstroms bei der Elektrolyse bis zu einem Maximum; ferner das Auftreten der sogenannten Konvektionsströme und endlich der Einfluss der Verdünnung auf den Wert der Polarisation. Es glaubte daher letzthin Arons[1]) aus seinen experimentellen Ergebnissen schliessen zu dürfen, dass die Ionen desselben Elektrolyten alle möglichen elektrischen Haftintensitäten besässen. Vor zwei Jahren wies jedoch Le Blanc[2]) unzweideutig nach, dass diese Annahme keineswegs den Thatsachen entspricht, dass vielmehr jeder Elektrolyt unter normalen Verhältnissen einen ihm eigentümlichen und scharf bestimmbaren Zersetzungspunkt zeigt, der sich additiv aus zwei (konstanten) Werten zusammensetzt, nämlich der elektrischen Haftintensität der Anionen und der der Kationen.

Aus diesem Ergebnis folgt ohne weiteres, dass eine Scheidung von Metallen durch Anwendung geeigneter Spannungen erreichbar ist.

Da die von Le Blanc bestimmten Zersetzungswerte für die vorliegende Arbeit von Bedeutung sind, so will ich einen Teil derselben hier anführen:

H_2SO_4 = 1·67 Volt,	KOH = 1·67 Volt	$ZnSO_4$ = 2·35 Volt
HNO_3 = 1·69 „	NH_3 = 1·74 „	$NiSO_4$ = 2·09 „
HCl = 1·31 „	KNO_3 = 2·16 „	$CdSO_4$ = 2·03 „
$(COOH)_2$ = 0·95 „	Na_2SO_4 = 2·21 „	$AgNO_3$ = 0·70 „

Zu beachten ist, dass die Zersetzungswerte der Alkalisalze und des Zinks ziemlich nahe bei einander liegen, nämlich etwa bei 2·2 Volt; ferner, dass die Säuren und Basen einen nicht überschreitbaren Maximalwert bei 1·7 Volt besitzen. Eine Ausnahme bilden vornehmlich die Haloidsäuren und die Oxalsäure.

Wie Le Blanc erkannt hat, wird das Auftreten eines Maximums in beiden Fällen durch einen gleichen Vorgang veranlasst, nämlich durch die Elektrolyse des Wassers. Woher dasselbe bei Gegenwart von Neutralsalzen einen anderen Wert hat als in saurer oder alkalischer Lösung, kann erst später erörtert werden.

Die angeführten Zersetzungswerte der Metalle entsprechen in ihrer Reihenfolge annähernd der Voltaschen Spannungsreihe. Die Differenzen zwischen den Werten sind in einzelnen Fällen sehr bedeutend, und es liegt der Gedanke nahe, sie zu Trennungen der betreffenden Metalle

[1]) Wied. Ann. **41**, 473.
[2]) Diese Zeitschr. **8**, 299.

zu benutzen. Und in der That ist die elektromotorische Kraft das Hauptmoment, welches für diesen Zweck in Betracht kommt. Dass ihr Einfluss so lange vernachlässigt werden konnte, und dass trotzdem auf dem Gebiete der elektrolytischen Metalltrennungen viele schöne Erfolge erzielt wurden, liegt hauptsächlich an den günstigen Umständen, welche die Zersetzbarkeit der Lösungsmittel gegenüber der der Metallsalze aufweist. In Rücksicht darauf lassen sich die Metalle in drei Gruppen teilen:

1. in solche, welche bei mässigen Spannungen sich überhaupt nicht aus wässriger Lösung ausscheiden lassen: die Alkalimetalle, alkalischen Erden, Aluminium, Chrom;

2. in solche, welche durch den Strom gewöhnlich als Superoxyde an die Anode geführt werden: Blei, Mangan, Thallium;

3. in solche, welche sich als metallischer Überzug auf der Kathode niederschlagen.

Die Trennung dieser drei Gruppen wird von der elektromotorischen Kraft wenig beeinflusst und lässt sich ohne Schwierigkeit erzielen.

Die letzte Gruppe kann man nun wieder in Unterabteilungen zerlegen, welche leicht voneinander zu scheiden sind, und zwar kommt hierfür als Hauptmoment in Betracht die Grösse ihres Entladungspotentials im Vergleich zu der des Wasserstoffs. Nach den angeführten Daten von Le Blanc erreicht der Zersetzungswert aller Säuren und Basen ein Maximum, welches nicht überschritten werden kann, bei etwa 1·7 Volt. Es rührt dies daher, dass bei diesem Punkte die Ionen des Wassers sich entladen können. Es müssen daher alle diejenigen Metalle, deren Salzlösungen sich erst oberhalb 1·7 Volt zersetzen lassen, eine grössere elektrische Haftintensität besitzen als der Wasserstoff der Säuren. Da nun bei der Elektrolyse zuerst diejenigen Ionen ihrer Ladung beraubt werden, welche dazu den geringsten Energieaufwand beanspruchen, so werden die letzteren Metalle aus solchen Lösungen, in denen die Wasserstoffionen im Verhältnis zur Stromdichte im Überschuss vorhanden sind, überhaupt nicht ausgefällt werden können. Man erreicht diesen Zweck am besten durch die Gegenwart von starken Säuren, wie Salpetersäure. Schwache Säuren genügen nicht, da in ihnen die Konzentration der Wasserstoffionen zu gering ist.

Alkalien und Salze der Alkalien können auf die Fällung der Metalle keinen Einfluss ausüben, da in ihnen das Alkalimetall mit der grössten elektrischen Haftintensität die Rolle des Kations einnimmt und daher für die Entladung nicht in Betracht kommt. Die wichtigsten Metalle, welche in ihren Salzlösungen eine leichtere Zersetzbarkeit auf-

weisen als die entsprechenden Säuren, sind Gold, Platin, Silber, Quecksilber, Kupfer, Wismut, Antimon, Arsen, Zinn. Wie schon erwähnt, bleibt das Verhältnis ihrer Zersetzungswerte, da dasselbe vom Anion unabhängig ist, in allen Fällen das gleiche, wenn nur in den Lösungen eine genügende Anzahl Metallionen vorhanden ist. Diese Bedingung ist fast immer erfüllt, indem die Metallsalze in der Regel stark dissociiert sind, sie erleidet hingegen eine Einschränkung bei den sogenannten komplexen Salzen. Als solche sind vornehmlich die Cyandoppelverbindungen der Metalle zu nennen, ich will daher an diesen die hier auftretenden Erscheinungen erläutern. Fassen wir z. B. das Kaliumkupfercyanid ins Auge. Gemäss seiner Formel ist es das Kaliumsalz einer Kupfercyanwasserstoffsäure. Wäre dieses Salz absolut komplex, so könnten sich in demselben nur Ionen von $CuCy_4$ und von Kalium befinden.

Bei der Elektrolyse würden die ersteren an die Anode, die letzteren an die Kathode gehen, eine Ausscheidung von metallischem Kupfer könnte daher überhaupt nicht stattfinden. Nun ist aber thatsächlich das Kupferdoppelcyanid wie auch die analogen Verbindungen der übrigen Schwermetalle nicht vollständig komplex, sondern in wässriger Lösung in geringem Grade gespalten in Kupfercyanid und Cyankalium, und diese sind nun weiter in ihre Bestandteile dissociiert. Es sind daher auch in der Lösung des Kaliumkupfercyanids Kupferionen anzunehmen. Dieselben sind jedoch in diesem Falle in so geringer Menge vorhanden, dass sie chemisch sich nicht nachweisen lassen. In anderen Cyandoppelsalzen, z. B. dem des Silbers, ist hingegen der Grad der Spaltung hinreichend, um auch eine chemische Reaktion auf Silberionen zu ermöglichen. Es findet daher auf diesem Wege ein allmählicher Übergang zwischen komplexen Salzen und Doppelsalzen statt.

Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Verbindungsarten lässt sich nun gerade nach ihrem elektrischen Verhalten am besten treffen, indem sie, und dies ist für unsere Betrachtung das wesentliche, die zur Ausscheidung des Metalls aus ihnen notwendige Spannung in charakteristischer Weise beeinflussen. Nach einer von Nernst[1]) aufgestellten Theorie ist nämlich die Potentialdifferenz eines festen Metalls gegenüber einer Flüssigkeit ausser von seiner Lösungstension noch abhängig von der Konzentration der in der Lösung vorhandenen Ionen und zwar derart, dass sie mit steigender Verdünnung wächst. Gerade so wie eine feste Substanz einer Flüssigkeit gegenüber ein um so grösseres Auflösungsbestreben zeigt, je weniger von ihr sich schon in Lösung befindet,

[1]) Diese Zeitschr. 4, 129.

je geringer demzufolge der osmotische Gegendruck ist, ebenso zeigt ein Metall einer Flüssigkeit gegenüber eine um so grössere Potentialdifferenz, je weniger Ionen desselben in der letzteren vorhanden sind. Umgekehrt wird daher auch die elektromotorische Kraft, welche die in Lösung befindlichen Metallionen zur Ausscheidung bringen soll, um so grösser gewählt werden müssen, je weniger sie von dem osmotischen Druck derselben unterstützt wird, je geringer also die Konzentration der Ionen ist; sie muss unendlich gross werden, wenn die Anzahl der Ionen unendlich klein wird. Es lassen sich daher die Metalle theoretisch niemals vollständig aus ihren Lösungen durch den galvanischen Strom fällen. Doch ist, wie sich aus der Nernstschen Formel ergiebt, unter normalen Verhältnissen die Steigerung der Polarisation mit der Verdünnung eine so langsame, dass sie in der Praxis ohne Bedeutung bleibt. In den komplexen Cyandoppelsalzen ist jedoch die Anzahl der Metallionen so ausserordentlich gering, dass sie die zu ihrer Ausscheidung erforderliche Potentialdifferenz in erheblicher Weise zu beeinflussen vermag. Der Grad dieses Einflusses hängt nun ausser von der spezifischen Beschaffenheit des Doppelcyanids noch ab von der Menge des in Lösung befindlichen Cyankaliums, indem durch dessen Gegenwart die Dissociation des Metallcyanids zurückgedrängt wird. Ebenfalls eine abnorme Höhe der Polarisation infolge der geringen Anzahl seiner Ionen kann das Wasser zeigen. Der Zersetzungswert desselben liegt bei Gegenwart von Neutralsalzen, welche keine mit denen des Wassers gleichartige Ionen besitzen, wie oben angegeben, bei rund 2·2 Volt infolge der Bildung von Basis und Säure an den Elektroden. Säuren und Alkalien dagegen, bei deren Elektrolyse im Gegensatz zu den Alkalisalzen an den Elektroden nur Konzentrationsänderungen auftreten, zeigen das normale Potential. Nun ist es für die Cyandoppelsalze, in deren Lösungen der höhere Zersetzungswert des Wassers von 2·2 Volt in Betracht kommt, wichtig, ob in ihnen das abnorme Potential der Metalle sich über dasjenige des Wasserstoffs zu erheben vermag, oder ob es darunter bleibt. Tritt der erstere Fall ein, so wird bei mässigen Spannungen der Wasserstoff allein entladen werden, und das Metall kann nicht ausfallen. Zwar ist die Anzahl der Wasserstoffionen sehr gering, da aber auch diejenige der Metallionen ausserordentlich klein ist, so ist die Ausscheidung der ersteren infolge ihres niedrigeren Potentials begünstigt.

Eine Fällung lässt sich unter diesen Umständen nur erzielen einerseits dadurch, dass man eine hohe Spannung und eine genügende Stromdichte anwendet, andrerseits dadurch, dass man durch Zersetzen des in

Lösung befindlichen Cyankaliums das Potential des auszuscheidenden Metalls erniedrigt.

Ein anderer Teil der Metalle, nämlich diejenigen, welche in ihren Cyandoppelsalzlösungen genügend gespalten sind, vermögen ihr Potential nicht über dasjenige des Wasserstoffs zu erheben, sie lassen sich daher aus einer Cyankaliumlösung sogleich reduzieren.

Die frühere Anschauung von einer sekundären Fällung der Metalle durch das bei der Elektrolyse in Freiheit gesetzte Kalium führt zu Widersprüchen. Sie vermag z. B. nicht gut zu erklären, warum ein Teil der Metalle aus überschüssiger Cyankaliumlösung sehr leicht, ein Teil jedoch nur schwer durch den Strom abgeschieden wird. Wenn thatsächlich das Kalium entladen wird und eine sekundäre Einwirkung auszuüben im stande ist, warum bethätigt es diese Fähigkeit nur bei den einen Metallen, bei den anderen aber nicht? Auch spricht sich der enge Zusammenhang, welcher zwischen der Fällbarkeit der Metalle und ihrem chemischen Nachweis durch Schwefelwasserstoff besteht, so klar wie möglich zu gunsten der ersteren Theorie aus.

Nach diesem verschiedenen Verhalten der Metalle in Cyankaliumlösung ergiebt sich eine zweite Einteilung derselben, welche, da sie auf wesentlich anderen Prinzipien beruht, mit der für saure Lösungen geltenden nicht identisch ist. Diejenigen Metalle, welche aus Cyankaliumlösung leicht reduzierbar sind, sind Gold, Silber, Quecksilber und Kadmium; diejenigen, bei denen dies nicht der Fall ist, sind Kupfer, Platin, Arsen, Nickel, Kobalt, Eisen, Zink. Es ist bemerkenswert, wie das Potential der Metalle, welches ursprünglich infolge der spezifischen Haftintensitäten der Ionen konstant ist, durch Verminderung der Anzahl ihrer Ionen beliebig erhöht und in seiner Grössenordnung verändert werden kann.

Ausser den Cyandoppelsalzen ist mir noch ein anderer Fall bekannt, welcher praktische Verwendung gefunden hat und sich durch dieses Prinzip erklären lässt. Einige Metalle, z. B. Arsen und Antimon, welche sowohl als Basen wie auch als Säuren fungieren können, lassen sich ihres Ionenzustandes mehr oder weniger vollständig berauben, wenn man ihnen durch Auflösen in Alkalien die Rolle einer Säure zuerteilt. Ganz analog wie bei den Cyandoppelsalzen wächst dadurch ihr Potential über das des Wasserstoffs hinaus, und sie können durch den Strom nicht mehr reduziert werden.

Ich möchte an dieser Stelle noch auf eine Thatsache hinweisen, welche das Verhalten der Metalle bei der Elektrolyse gut veranschaulicht, ich meine die grosse Analogie, welche zwischen der Fällbarkeit derselben

durch den galvanischen Strom und durch Schwefelwasserstoff vorhanden ist. Ihre Ursache lässt sich darin suchen, dass die Tendenz der Metalle und des Wasserstoffs Ionen zu bilden ihrem Verhältnisse nach im allgemeinen auch in ihren Schwefelverbindungen sich wiederfindet. Es werden daher aus einer Lösung, welche überschüssige Wasserstoffionen enthält, ebensowenig wie durch den Strom durch Schwefelwasserstoff diejenigen Metalle gefällt, deren Ionisierungstendenz grösser ist als die des Wasserstoffs. In alkalischer Lösung, in welcher die Ionisierungstendenz des Wasserstoffs einen abnormen Wert erlangt, lassen sich wie durch den Strom so durch Schwefelwasserstoff alle Metalle, deren Ionisierungstendenz geringer ist als dieser Wert, abscheiden. In einer Lösung von Cyankalium schliesslich, in welcher das Potential der Metalle ausserordentlich gesteigert ist, reagieren nur diejenigen mit Schwefelwasserstoff, welche sich auch momentan durch den Strom abscheiden lassen. Die Analogie zwischen den beiden Reihen ist gleichwohl keine absolute, z. B. lässt sich Kadmium in Salpetersäure durch Schwefelwasserstoff fällen, während dies durch den Strom nicht mehr gelingt. Sie lässt sich aber noch insoweit verfolgen, als sich in Metallgemischen ebenso wie durch den Strom durch Schwefelwasserstoff eine partielle Fällung erzielen lässt. Kadmium wird in schwach saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff sogleich abgeschieden; befindet sich hingegen ausserdem noch Kupfer in der Lösung, so wird zuerst nur dieses gefällt und erst, wenn die Hauptmenge desselben entfernt ist, auch das Kadmium. Könnte man die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs ebenso regulieren wie die des Stromes, so würde auch auf diesem Wege eine Trennung der beiden Metalle möglich sein.

Das geschilderte Verhalten der Metalle gegenüber dem Wasserstoff hinsichtlich ihres Potentials in den verschiedenen Lösungsmitteln ist es, welches die einfachsten Trennungen ermöglicht und worauf die früheren Methoden fast ausschliesslich beruhen. Da in diesem Falle das Einhalten einer bestimmten elektromotorischen Kraft nicht erforderlich ist, so konnte es geschehen, dass die Bedeutung derselben fast völlig vernachlässigt wurde. Bisher benutzte man für die meisten Fällungen die gleiche Spannung und regulierte die Stromstärke je nach dem Einfluss, welchen eine Gasentwickelung auf den Niederschlag ausübte, durch Ein- oder Ausschalten von Widerständen. Auch gelang es unter besonders günstigen Umständen allein auf diesem Wege eine Metalltrennung zu erzielen, indem man die Stromdichte so gering wählte, dass die Ionen des leichter reduzierbaren Metalls bis zum Schluss hinreichten, um die Entladung der Elektrizität für sich in Anspruch zu nehmen, so dass

erst nach Entfernung derselben sich das zweite Metall an der Elektrolyse beteiligen konnte. Nun ist es aber in jeder Hinsicht zweckmässiger, die Stromdichte nicht durch Vermehrung des äusseren Widerstandes, sondern durch Herabsetzen der Spannung zu vermindern, da man nach diesem Verfahren nicht nur eine Ausfällung des zweiten Metalls ausschliessen, sondern auch die Stromdichte erheblich grösser lassen kann als nach der anderen Methode. Man hat die Spannung nur derart zu wählen, dass sie die Polarisation des einen Metallsalzes genügend zu übertreffen vermag, während sie unterhalb derjenigen des anderen bleibt. Es lässt sich dadurch eine zuverlässige und von der Dauer der Stromeinwirkung unabhängige Trennung von Metallen erzielen, welche für diejenigen in Betracht kommt, deren Potential dem des Wasserstoffs gegenüber das gleiche Vorzeichen trägt.

Es ist klar, dass die Bedeutung, welche bei Benutzung dieses Verfahrens die Spannung gegenüber der Stromstärke gewinnt, hinsichtlich der Methodik und der Apparate bei der Elektrolyse mancherlei Änderungen im Gefolge haben muss. Vor allem verliert das Knallgasvoltameter, dessen Angaben uns bisher ausschliesslich über die angewandte Stromenergie Auskunft erteilten, als Messinstrument seine Bedeutung. Denn erstens setzt seine Anwendung eine Spannung voraus, welche in vielen Fällen das Mass des notwendigen und zweckmässigen überschreitet, sodann giebt es uns nur den Quotienten zweier Faktoren an, deren Einzelkenntnis erforderlich ist. Statt seiner ist ein Spannungsmesser in den Stromkreis einzuschalten. Ich selbst benutzte zu diesem Zwecke ein Galvanometer im Verein mit einem Rheostaten. Durch Vergleichen mit einem Daniell-Element konnte ich die Spannung im Stromkreise bestimmen.

Das Vorhandensein eines Galvanometers im Schliessungskreise ist auch noch insofern von Wert, als es Stromunterbrechungen sofort erkennen lässt, und als es gestattet, durch Beobachtung der Stärke seiner Nadelausschläge annähernd den Gang der Analyse zu verfolgen. Durch Anordnung von Wippen kann man es erreichen, dasselbe Galvanometer nacheinander in beliebig viele Stromkreise einzuschliessen. Um die bei einer Elektrolyse benutzte Stromstärke zur Kenntnis zu bringen, was hauptsächlich für die Dauer der Fällung in Betracht kommt, ist es völlig ausreichend, den inneren Widerstand der Stromquelle anzuführen.

Was nun die Stromquellen anbetrifft, so muss allerdings zugegeben werden, dass an dieselben bei Anwendung des Prinzips der elektromotorischen Kraft weit mehr Anforderungen zu stellen sind als bisher. Es sind vornehmlich drei Gesichtspunkte, in Bezug auf welche dieselben

Genüge leisten müssen, um für unseren Zweck anwendbar zu sein. Zuerst ist es sowohl im Interesse der Güte als auch der Sicherheit der Ausscheidung erforderlich, dass sie eine erhebliche Konstanz besitzen, sodann dürfen sie in Rücksicht auf die Zeitdauer der Ausfällung keinen zu grossen Widerstand aufweisen, und endlich, und dies ist das wesentlichste, müssen sie die Möglichkeit der Entnahme verschieden grosser Spannungen gewähren.

Betrachten wir nun, inwieweit die galvanischen Elemente den beiden ersten Erfordernissen Genüge leisten, so finden wir, dass keines denselben zugleich entspricht. Die Elemente von Daniell, Leclanché und Meidinger zeichnen sich zwar durch Konstanz aus, liefern aber ungenügende Stromstärken. Das Bunsenelement, welches diesen Fehler vermeidet, ist so inkonstant, dass es schon nach wenigen Stunden eine starke Schwächung der ursprünglichen Spannung aufweist.. Ich ziehe daher die Benutzung der erstgenannten Elemente in den meisten Fällen vor, da sich ihr Nachteil durch Nebeneinanderschalten einigermassen kompensieren lässt.

Der dritten Bedingung können galvanische Elemente überhaupt nicht genügen. Ich selbst benutzte in der ersten Zeit meiner Thätigkeit, als mir nur galvanische Stromquellen zur Verfügung standen, Elemente von Daniell, Leclanché und eine Kombination von Zink und Kadmium in ihren Sulfatlösungen nach dem Vorbilde Berthelots. Durch Gegen- und Hintereinanderschalten derselben konnte ich jede beliebige elektromotorische Kraft von ziemlicher Konstanz erhalten, bekam jedoch nur einen schwachen Strom, so dass eine Fällung sehr langsam von statten ging. Auch war das Auswechseln und Zusammenstellen der Elemente sehr mühevoll.

Von allen diesen Schäden frei und den oben angeführten Bedingungen völlig Genüge leistend ist eine Thermosäule.

Die Nachteile, welche diesen Stromquellen bisher anhafteten und ihrer weiteren Verbreitung im Wege standen, sind grösstenteils vermieden worden durch die neueste Konstruktion von Gülcher. Ich selbst hatte den Vorteil, dass mir eine solche in der letzten Zeit zur Verfügung stand. Am geeignetsten für elektrolytische Zwecke ist wohl eine solche von 4 Volt Spannung, da diese für alle Fällungen ausreichend ist. Ich selbst benutzte eine Säule von 3 Volt Spannung und einem inneren Widerstand von 0·5 Ohm. Ihre Einrichtung ist kurz folgende:

Fünfzig Elemente, bestehend aus einer Kombination von Argentan- und einer Antimonlegierung, die beide zur Erhöhung ihrer Wirksamkeit die Form von Hohlcylindern besitzen, sind in zwei parallelen Reihen

von je fünfundzwanzig hintereinander geschaltet. Die Argentanröhren sind zugleich als Gasbrenner eingerichtet und führen das Leuchtgas, nachdem es in einem gemeinsamen Kanal mit Luft gemischt ist, zu den einzelnen Lötstellen. Die Ausnutzug der Heizkraft ist gegenüber den früheren Konstruktionen eine sehr günstige zu nennen. Notwendig ist es, die Säule vor zu hohem Gasdruck durch einen Gasregulator zu schützen. Auch nach andauernder Benutzung zeigt sich dann die ursprüngliche Spannung unverändert.

Für meine Zwecke war die Thermosäule deswegen am vorteilhaftesten, weil sie in hohem Grade die Möglichkeit gewährte, ihr jeden beliebigen Wert der elektromotorischen Kraft bis zu 3 Volt zu entnehmen. Ich versah zu diesem Zwecke die Kühlplatten der Elemente mit Klemmschrauben und leitete von diesen die Ströme ab.

Durch keine einzige Anordnung lässt sich eine Regulierung der Spannung in gleich sicherer und einfacher Weise erreichen wie durch eine Thermosäule. Ausser den sehr umständlichen Elementkombinationen kommt hierfür nur noch ein Weg in Betracht, die Herstellung eines Nebenschlusses, wie ihn z. B. Classen beschreibt. Man leitet den Hauptstrom durch einen Messingwiderstand, welcher in gleichen Abständen mit Klemmschrauben versehen ist. An jeder der letzteren herrscht nun infolge des Potentialgefässes im Messingdraht eine bestimmte Spannung, welche sich bei Anlegung einer Zweigleitung nicht erheblich ändert, wenn nur deren Widerstand im Vergleich zu dem der Hauptleitung genügend gross ist. Durch Verbindung der Zersetzungszellen mit verschiedenen Klemmschrauben lassen sich daher beliebige Spannungen im Stromkreise herstellen. Haupterfordernis ist die Anwendung einer beträchtlichen konstanten Stromquelle entweder einer Dynamomaschine oder einer Akkumulatorenbatterie.

Die Stromstärke, welche eine Thermosäule der beschriebenen Art liefert, ist bei gleichem inneren und äusseren Widerstand gleich 3 Ampère und daher bedeutend grösser als diejenige der meisten galvanischen Elemente. Es ist auch dieser Umstand zumal bei Anwendung niedriger Spannungen von Wichtigkeit. Denn wenn in diesem Falle die Stromdichte eine geringe ist, so vermag sie nicht die Einwirkung des Lösungsmittels auf das abgeschiedene Metall genügend zu verhindern und kann Veranlassung geben, dass die Analyse völlig zum Stillstand kommt.

Daraus erklärt es sich, warum ich zu Fällungen, besonders in saurer Lösung, eine weit grössere Spannung bedurfte, als sie Le Blanc bestimmt hat. Denn seine Werte haben nur die Bedeutung, dass sie den Beginn der Zersetzung, nicht aber denjenigen der dauernden Ausschei-

dung anzeigen. Es folgt daraus ferner, dass die zur Fällung erforderlichen Spannungen je nach der Art und Menge des Lösungsmittels einer Veränderlichkeit unterworfen sein müssen.

Auch noch andere Einflüsse machen sich in dieser Richtung geltend, besonders spielt auch die Beschaffenheit der Elektroden hier eine Rolle. Ebene und glatte Elektroden polarisieren sich in höherem Grade als ungleichmässige, da die ersteren sich durch die ausgeschiedenen Gase leichter übersättigen lassen. Es sind daher als Anoden massive Platinplatten weniger geeignet als Drahtspiralen. Auch die neueste Classensche Form einer durchlöcherten Schale ist empfehlenswert.

Infolge dieser Umstände waren für mich die Werte von Le Blanc direkt nicht anwendbar, sondern konnten mir nur einen Fingerzeig geben über das Vorhandensein einer Möglichkeit der Trennung.

Betrachten wir nun in diesem Sinne die Zahlen von Le Blanc, so ist es sogleich auffallend, ein wie grosser Abstand zwischen dem Zersetzungswerte der Silbersalze und dem der meisten übrigen Metallsalze vorhanden ist. Deshalb gingen meine ersten Versuche darauf hinaus, dieses von den anderen völlig zu isolieren. Da ich anfangs von Kilianis Arbeit keine Kenntnis besass, so befasste ich mich zuerst mit einer Trennung von Silber und Kupfer in salpetersaurer Lösung, aus welcher beide Metalle leicht fällbar sind.

Als Kathode benutzte ich ausschliesslich Platinschalen. Da die mir zur Verfügung stehenden nur 100 ccm fassten, so habe ich zu den Fällungen etwas geringere Metallmengen benutzt, als es im Interesse der analytischen Genauigkeit wünschenswert gewesen wäre. Die Zusammensetzung der Lösungen wählte ich, wo nicht gegenteiliges angegeben, derart, wie sie Classen in seinem neuen Lehrbuch angiebt.

Zur Fällung des Silbers dienten mir anfangs zwei oder drei nebeneinander geschaltete Leclanché-Elemente, da mir diese gerade für eine Scheidung von Kupfer eine geeignete Spannung zu liefern schienen. In der That hatte ich mit dieser Anordnung sogleich Erfolg. Späterhin wiederholte ich diese Trennung mit der Thermosäule und fand, dass bei Gegenwart von einigen Kubikcentimetern Salpetersäure (2—3 ccm von 1·2 spez. Gew.) das Silber völlig zur Abscheidung gebracht wird durch eine Spannung von 1·3—1·4 Volt, das Kupfer aber in keiner Weise sich niederzuschlagen vermag. Kiliani benutzt eine geringere Spannung, 1·17—1·2 Volt, er fällt aber in neutraler Lösung. Der letztere hat bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam gemacht, wie vortrefflich sich die allmähliche Ausfällung des Silbers durch Beobachtung der Abnahme des Nadelauschlags eines eingeschalteten Galvanometers verfolgen lässt

und wie schliesslich die Nadel auf Null zurückgeht, wenn kein Silber mehr in Lösung ist. Da auch mir dies Verhalten sehr charakteristisch erschien, so stellte ich auf Vorschlag von Herrn Le Blanc den Versuch an, das während der Analyse in der Zersetzungszelle ausgeschiedene Silber mit demjenigen zu vergleichen, welches in einem in demselben Stromkreis befindlichen Silbervoltameter gefällt wird. Die leitende Idee dabei war, nur aus der im Voltameter vorhandenen Silbermenge das in der Zersetzungszelle reduzierte Metall zu bestimmen. Da nach der Ausfällung des Silbers oder eines anderen Metalls von ähnlich geringem Potential kein Strom mehr durch das Bad gehen durfte, so war es nicht ausgeschlossen, dass die in der Zersetzungszelle und die im Voltameter vorhandenen Metallmengen sich als äquivalent erweisen würden. Dies bestätigte sich aber nicht, indem sich hier Nebenumstände, wie die Konvektionsströme in merklicher Weise geltend machten und bewirkten, dass das im Voltameter abgeschiedene Silber stets überwog. Vielleicht findet auch schon bei einer Spannung von 1·3 Volt eine Zersetzung des Kupfersalzes statt, die aber durch den Einfluss der Säure sogleich wieder rückgängig gemacht wird. Ich will hierfür einige Analysenresultate anführen:

1. angewandt	$Ag = 0{\cdot}3790$	$Cu = 0{\cdot}2000$
erhalten	$Ag = 0{\cdot}3800$	$Cu = 0{\cdot}1995$
im Voltameter	$Ag = 0{\cdot}4030$	
2. angewandt	$Ag = 0{\cdot}1892$	$Cu = 0{\cdot}2000$
erhalten	$Ag = 0{\cdot}1887$	$Cu = 0{\cdot}1997$
im Voltameter	$Ag = 0{\cdot}1967$.	

Bei späteren Untersuchungen, als ich höherer Spannungen bedurfte, 1·6 — 1·7 Volt, machten sich diese Einflüsse noch stärker geltend, indem offenbar auch das Lösungsmittel in merklicher Weise an der Elektrolyse teilnahm. Infolgedessen ging auch die Galvanometernadel nach der Ausfällung des Metalls nicht mehr auf null herab.

Da der Zersetzungswert des Silbers von dem des Wismuts einen fast gleichen Abstand hat, wie von dem des Kupfers, so liess es sich erwarten, dass es sich auch von diesem trennen lassen würde. Es gelang mir dies unter folgenden Bedingungen. Ich fügte zur Lösung der Nitrate wenige Kubikcentimeter Salpetersäure von 1·2 spez. Gew. und 2 — 4 g Ammoniumnitrat. Die angewandte Spannung betrug wiederum 1·3 Volt. Die Abscheidung des Silbers erforderte die Dauer einer Nacht.

1. angewandt	$Ag = 0{\cdot}3790$	$Bi = 0{\cdot}3080$
erhalten	$Ag = 0{\cdot}3793$	$Bi = 0{\cdot}3073$
2. angewandt	$Ag = 0{\cdot}2916$	$Bi = 0{\cdot}3080$
erhalten	$Ag = 0{\cdot}2914$	$Bi = 0{\cdot}3072$

3. angewandt	$Ag = 0{\cdot}2916$	$Bi = 0{\cdot}3080$
erhalten	$Ag = 0{\cdot}2920$	$Bi = 0{\cdot}3070$

Das Wismut ist nicht elektrolytisch, sondern durch Abdampfen und Glühen als Oxyd bestimmt worden. Auch eine Scheidung des Silbers von Antimon gelingt bei Gegenwart von Weinsäure und etwas mehr Salpetersäure als bisher. Die geeignete Spannung ist etwa 1·4 oder 1·5 Volt. Doch wird die Güte des Silberniederschlags durch die Weinsäure etwas beeinträchtigt. Zur Trennung des Silbers von den übrigen Metallen, welche aus saurer Lösung nicht reduziert werden, wählt man am besten 2—2·2 Volt.

Für eine Scheidung des Silbers von Arsen lässt sich, wie ich gefunden habe, sehr gut eine Lösung desselben in Ammonsulfat und Ammoniak verwenden, ebenso zur Trennung von Antimon, wenn dieses als Pentoxyd zugegen ist. Das Silber fällt aus Ammoniak sehr leicht aus, nämlich schon bei 1·2—1·3 Volt. Jedoch haftet dasselbe bei einer so geringen Spannung nicht gut an der Schale. Es lässt sich daher in Ammoniak vom Kupfer zwar trennen, man erleidet jedoch stets beim Auswaschen Verluste. Für alle Trennungen, welche die Anwendung einer höheren Spannung erlauben, ist die Lösung jedoch gut verwertbar. Bei Gegenwart von Arsen elektrolysiert man mit 1·7—1·8 Volt, bei Gegenwart von Kadmium mit 1·6 Volt. Die Methode giebt in allen Fällen gute Resultate und verdient insofern vor der Benutzung einer sauren Lösung den Vorzug, als sie beim Auswaschen den Strom zu unterbrechen ermöglicht.

Die meisten Vorteile bei der Elektrolyse gewährt aber eine Lösung des Silbers in Cyankalium. In dieser erhält man unter allen Umständen einen festhaftenden Niederschlag, und zugleich kann man in ihr die meisten Trennungen erzielen. Auch der Nachteil, welchen anscheinend die Benutzung einer Cyankaliumlösung mit sich bringt, dass sie nämlich bei der Elektrolyse Cyan abscheidet, erweist sich in der Praxis als unerheblich. Das in Freiheit gesetzte Cyan verwandelt sich nämlich, worauf Hittorf[1]) jüngst aufmerksam gemacht hat, sogleich in Paracyan und bleibt als solches in der Lösung. Es wird infolgedessen thatsächlich die Ausdünstung der Zersetzungszelle während der Elektrolyse unmerklich, zumal sich auch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft auf das Cyankalium durch Bedecken der Schale genügend verhindern lässt.

Das Kaliumsilbercyanid ist ein komplexes Salz, jedoch immerhin in wässeriger Lösung genügend gespalten, um einen Nachweis von Silber

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 616. 1892.

durch Schwefelwasserstoff zu ermöglichen. Dementsprechend ist zwar eine grössere Spannung zur Reduktion des Silbers erforderlich als in saurer Lösung, nämlich 1·7—1·8 Volt, jedoch bleibt der Wert unterhalb dem des Wasserstoffs. Aus diesem Grunde lässt es sich auf einfache Weise von allen den Metallen trennen, welche sich aus überschüssigem Cyankalium nicht abscheiden. Dies Verfahren ist besonders von Edgar F. Smith und Lee Frankel[1]) benutzt worden. Sie haben, offenbar infolge von Anwendung zu hoher Spannungen, manchmal Schwierigkeiten gefunden, wo thatsächlich keine vorhanden sind. In Bezug auf die Trennung von Silber und Kupfer geben sie an, dass dieselbe nur durch sehr schwache Ströme (0·1 — 0·4 ccm Knallgas pro Minute) sich bewirken lässt. Es ist diese nun ausserordentlich leicht und sicher durchzuführen auch bei grösserer Stromstärke, wenn man eine Spannung von 2·3 — 2·4 Volt benutzt und für die Gegenwart einer genügenden Menge Cyankalium (1 — 1½ g auf 0·1 g eines jeden Metalls) sorgt. Die Anwendung einer bedeutend höheren Spannung ist schon deswegen zu vermeiden, weil sie Veranlassung giebt zu einer so starken Paracyanbildung, dass sich dieses aus der Lösung auszuscheiden beginnt.

In gleich einfacher und genauer Weise lässt sich eine Scheidung des Silbers von Platin, Arsen und Zink bewirken. Am leichtesten fällt noch das Nickel mit, was aber auch nur bei einer übermässig langen Dauer der Elektrolyse in Betracht kommt. Auch vom Antimon lässt sich das Silber in Cyankalium trennen, wenn man ersteres in Form des Pentoxyds anwendet und durch Weinsäure an der Ausscheidung verhindert. Da die Reduktion des Silbers in dieser Lösung etwas langsamer erfolgt, so ist es vorteilhaft, die Spannung auf 2·5 Volt zu erhöhen. Auch durch die Gegenwart von Kobalt wird die Fällung des Silbers erheblich erschwert, nach der Ansicht von Smith und Frankel infolge einer geringen Bildung von Kobalticyansilber. Um daher bei Gegenwart von Kobalt das Silber genügend rasch zu fällen, kann man die Spannung auf 2·6 — 2·7 Volt erhöhen.

Der einzige Nachteil, welchen die Benutzung einer Cyankaliumlösung gegenüber einer sauren zur Trennung des Silbers von den angeführten Metallen hat, ist der, dass die letzteren bei Gegenwart von Cyankalium sich nur schwierig in eine reduzierbare Form bringen lassen. Man muss nämlich, um dies zu erwirken, das Cyankalium entweder durch einen sehr starken Strom zersetzen oder es durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure zerstören.

[1]) Americ. chem. Journ. **11**, 264 u. 352. — Journal of Analytical Chemistry **3**, 254 und 385.

Sehr ungünstig liegen die Bedingungen für eine Trennung des Silbers von denjenigen Metallen, welche sich ebenfalls aus Cyankaliumlösung leicht reduzieren lassen. Die Zersetzungswerte von Gold und und Quecksilber liegen dem des Silbers so nahe, dass sie jede Aussicht auf Erfolg versagen. Nur das Kadmium steht etwas höher. Um das Silber von letzterem frei abzuscheiden, durfte ich mit der Spannung nicht über 1·9 Volt hinausgehen. Es ist aber nun sehr schwierig, eine Fällung des Silbers mit einer so geringen Stromenergie zu vollenden. Die Methode ist deswegen nicht empfehlenswert, zumal da in Salpetersäure oder in Ammoniak eine Trennung so leicht möglich ist.

Aus dem obigen ergiebt sich, dass das Silber sich durch Elektrolyse, sei es in Salpetersäure oder in Cyankalium von allen Metallen trennen lässt, ausser von Quecksilber und Gold. In Bezug auf das erstere kann man sich noch auf die einfache Weise helfen, dass man es mit dem Silber zugleich niederschlägt und dann verdampft.

Dem Silber steht in seinem Verhalten bei der Elektrolyse am nächsten das Quecksilber. Es lässt sich daher auch von denselben Metallen trennen wie das erstere. Für eine Fällung in salpetersaurer Lösung erweist sich die Oxydulform etwas geeigneter als die Oxydform. Eine völlige Reduktion erfolgt schon durch 1·3 Volt. Unter denselben Bedingungen, wie beim Silber angegeben, führte ich eine Trennung des Quecksilbers von Kupfer und Wismut aus.

I. Trennung des Quecksilbers von Kupfer.

1.	angewandt	Hg = 0·2380	Cu = 0·1356
	erhalten	Hg = 0·2377	Cu = 0·1358
2.	angewandt	Hg = 0·2380	Cu = 0·2712
	erhalten	Hg = 0·2375	Cu = 0·2708
3.	angewandt	Hg = 0·1190	Cu = 0·2712
	erhalten	Hg = 0·1187	Cu = 0·2707

II. Trennung des Quecksilbers von Wismut.

1.	angewandt	Hg = 0·2380	Bi = 0·2694
	erhalten	Hg = 0·2376	Bi = 0·2690
2.	angewandt	Hg = 0·1190	Bi = 0·2694
	erhalten	Hg = 0·1194	Bi = 0·2687
3.	angewandt	Hg = 0·2380	Bi = 0·2694
	erhalten	Hg = 0·2375	Bi = 0·2686

Um Quecksilber von Arsen zu trennen, kann man eine beträchtlich höhere Spannung, 1·7—1·8 Volt, anwenden.

1.	angewandt	Hg = 0·2380	As = 0·1258
	erhalten	Hg = 0·2377	

2.	angewandt	$Hg = 0.2380$	$As = 0.2516$
	erhalten	$Hg = 0.2380$	
3.	angewandt	$Hg = 0.1190$	$As = 0.2516$
	erhalten	$Hg = 0.1186$	

Das Arsen habe ich nicht bestimmt, da sich dies auf elektrolytischem Wege nicht ausführen lässt.

Das abgeschiedene Quecksilber setzt sich bei Anwendung geringer Spannungen, wie 1·3 Volt, nicht in Gestalt von Tröpfchen, sondern als glatter Überzug auf der Schale ab. Es ist dies ein Nachteil, da es in der erstern Form besser haftet,

Zur Trennung des Quecksilbers von den aus saurer Lösung nicht reduzierbaren Metallen wandte ich 2·2—2·4 Volt Spannung an. Man erhält auf diese Weise den schönsten Niederschlag und die sicherste Trennung. Da zur Bestimmung des Quecksilbers auch eine Lösung in Weinsäure und Ammoniak empfohlen wird, so führte ich auch in dieser die obigen Trennungen aus. Es zeigte sich jedoch wiederum wie beim Silber der Nachteil, dass bei geringen Spannungen ein festes Haften des Niederschlags nicht zu erreichen ist. Nur für solche Trennungsmethoden, welche eine Spannung oberhalb 1·6 Volt gestatten, lässt sich daher diese Lösung anwenden. So kann man Quecksilber von Arsensäure vorteilhaft mit 1·8 Volt scheiden. Auch ist diese Lösung bei Gegenwart von Antimon geeignet. Letzteres muss, um nicht das Quecksilberoxydsalz zu reduzieren, als Pentoxyd zugegen sein. Man bringt das Gemisch der Chloride durch 0·5 — 1 gr Weinsäure in Lösung, verdünnt mit Wasser, neutralisiert mit Ammoniak und fügt dann noch etwa 20 ccm einer Ammoniaklösung von 10% Gehalt hinzu, bis eine völlig klare Lösung entstanden ist. Man elektrolysiert dieselbe mit einer Spannung von 1·6—1·7 Volt. Nach der Ausfällung des Quecksilbers säuert man an und leitet Schwefelwasserstoff in die Lösung. Das Antimonsulfid lässt sich nun elektrolytisch oder als solches bestimmen.

Trennung des Quecksilbers von Antimon:

1.	angewandt	$Hg = 0.2362$	$Sb = 0.2600$
	erhalten	$Hg = 0.2356$	
2.	angewandt	$Hg = 0.1900$	$Sb = 0.1300$
	erhalten	$Hg = 0.1887$	
3.	angewandt	$Hg = 0.2362$	$Sb = 0.1300$
	erhalten	$Hg = 0.2359$	

Endlich ist auch eine Lösung des Quecksilbers in Cyankalium für Trennungen sehr geeignet. Beträgt die Menge des zu fällenden Metalls weniger als 0·2 gr, so ist der Niederschlag bei beliebigen Spannungsn von stets gleichbleibender Schönheit und Festigkeit. Da das Quecksilber-

doppelcyanid noch weniger komplex ist, wie das des Silbers, so lässt sich dasselbe schon bei 1·6 Volt etwa zersetzen. Zur Trennung von den aus Cyankaliumlösung nicht reduzierbaren Metallen sind 2·3 — 2·5 Volt zu benutzen. Kobalt übt auch hier einen verzögernden Einfluss aus. Eine Scheidung des Quecksilbers von Kupfer giebt nach Smith und Frankel keine guten Resultate, wenn die Menge des letzteren über 26 % beträgt. Bei meinen Versuchen mit einer Spannung von 2·5 Volt und bei Gegenwart von 2 – 4 g Cyankalium erhielt ich folgende Resultate:

Trennung des Quecksilbers von Kupfer:

1. angewandt	Hg = 0·1237	Cu = 0·2302
erhalten	Hg = 0·1239	Cu = 0·2296
2. angewandt	Hg = 0·1800	Cu = 0·2572
erhalten	Hg = 0·1795	Cu = 0·2568
3. angewandt	Hg = 0·1237	Cu = 0·2572
erhalten	Hg = 0·1238	Cu = 0·2566

Der Niederschlag war stets glänzend weiss und liess niemals Kupfer nachweisen. Es ist also offenbar, dass bei mässiger Spannung und genügendem Überschuss an Cyankalium die Menge des in Lösung befindlichen Kupfers ohne Einfluss ist. Eine Scheidung des Quecksilbers von Gold ist nicht gut ausführbar. Zwar fällt das erstere bei 1·9 Volt Spannung völlig goldfrei aus, und wenn man die Analyse rechtzeitig unterbricht, so kann man es rein erhalten; jedoch geht gerade bei Gegenwart von Gold die Abscheidung zu langsam von statten, um brauchbar zu sein.

Etwas besser gelingt die Trennung des Quecksilbers von Kadmium. Es ist dieselbe ausführbar bei 1·8 — 1·9 Volt Spannung. Das Quecksilber fällt bei Gegenwart von wenig Cyankalium (0·5 — 1 gr) in einer Nacht völlig aus. Eine eventuelle Verunreinigung des Niederschlags durch Kadmium lässt sich schon an dem Aussehen desselben erkennen. Dasselbe ist dann völlig krystallinisch, indem sich an der Oberfläche eine Schicht Kadmiumamalgam gebildet hat.

Trennung des Quecksilbers von Kadmium:

1. angewandt	Hg = 0·1237	Cd = 0·1280
erhalten	Hg = 0·1238	Cd = 0·1275
2. angewandt	Hg = 0·1800	Cd = 0·1479
erhalten	Hg = 0·1796	Cd = 0·1476
3. angewandt	Hy = 0·1237	Cd = 0·1479
erhalten	Hg = 0·1240	Cd = 0·1474

Ich habe diese Trennung ausgeführt, mehr um die Richtigkeit des Prinzips zu erweisen, als dass ich sie empfehlen möchte, da sie weit mehr Zeit und Aufmerksamkeit erfordert als die anderen Methoden.

Überhaupt lassen sich in Cyankalium, wie auch in den übrigen Doppelsalzlösungen, geringe Potentialunterschiede der Metalle schwieriger verwerten als in saurer Lösung, da die Zersetzungswerte im ersteren Falle weit weniger konstant sind. Einmal machen sich bei der geringen Menge von Metallionen Konzentrationsänderungen derselben in höherem Grade bemerkbar, andrerseits übt die Menge des gegenwärtigen Cyankaliums auf das Potential der Metalle einen Einfluss aus.

Dem Silber und Quecksilber schliesse ich wegen seiner grossen Ähnlichkeit mit ihnen an dritter Stelle das Gold an. In salzsaurer Lösung fällt dasselbe sehr leicht schon bei etwa 1 Volt Spannung jedoch nicht allzu fest haftend aus. Eine schöne Abscheidung und zugleich viele Trennungen, besonders von Platin, Arsen und Kupfer, gestattet eine Cyankaliumlösung. Diese hat daher fast ausschliesslich zur Abscheidung des Goldes Anwendung gefunden. Die zur Fällung aus seinem Doppelcyanid erforderliche Spannung ist bemerkenswerter Weise etwas grösser als die für Quecksilber und Silber notwendige.

Zur Trennung von den aus überschüssigem Cyankalium nicht reduzierbaren Metallen habe ich 2·5 Volt benutzt. Man kann mit dieser Spannung in einer Nacht bequem ein halbes Gramm Gold niederschlagen. Auch lässt sich die Schwierigkeit, dass das Gold auf chemischem Wege allein sich nicht gut von der Platinschale entfernen lässt, auf einfache Weise folgendermassen beseitigen. Man füllt die goldhaltige Schale bis zum Rande mit Cyankaliumlösung oder mit Salzsäure, macht die Schale zur Anode und lässt einen starken Strom durch die Lösung gehen. Das Gold wird von dem elektrolytisch entwickelten Cyan oder Chlor lebhaft angegriffen und in 10—30 Minuten ist es völlig von der Schale abgelöst. Es befindet sich teilweise in der Flüssigkeit, teilweise hat es sich an der Kathode abgeschieden, jedoch infolge der stürmischen Gasentwickelung so locker, dass es sich mit Leichtigkeit abspülen lässt. Auch löst es sich in kurzem in der chlorhaltigen Flüssigkeit auf. Das Gewicht der Platinschale findet man nicht im geringsten verändert. Es scheint mir dies Verfahren weit einfacher zu sein, als das bisher übliche, die Schale vor der Fällung des Goldes mit einer Silberschicht zu überziehen.

Zum Unterschiede von Gold ist für die elektrolytische Bestimmung des Platins fast nur eine saure Lösung in Gebrauch. Aus der schwach angesäuerten Lösung seines Chlorids scheidet es sich bei mässiger Stromdichte sehr fest ab. Jedoch geht die Fällung durchaus nicht bei so niedriger Spannung vor sich, als man nach dem stark negativen Verhalten des Platins erwarten könnte. Dieselbe beginnt zwar schon bei

1·1 Volt, um sie jedoch zu Ende zu führen, sind mindestens 1·5 Volt erforderlich. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist darin zu suchen, dass das Platin in seiner Lösung eine komplexe Verbindung bildet, nämlich die Platinchlorwasserstoffsäure, die nur wenig gespalten ist. Auch durch Schwefelwasserstoff lässt sich Platin bekanntlich nur langsam fällen. Aus diesem Grunde ist es nicht möglich, das Platin in saurer Lösung von Quecksilber, Gold, Kupfer und Antimon zu trennen, da diese bei Gegenwart von Halogen sämtlich schon durch 1·6 Volt reduziert werden. Auch kommt noch die Schwierigkeit hinzu, dass man die Schale durch einen Metallüberzug vor dem niedergeschlagenen Platin schützen muss, und dass das Potential dieses Überzugs zu überwinden ist, um überhaupt eine Fällung zu ermöglichen. Es lässt sich daher das Platin, wenn seine Reduktion an eine Spannung von 1·6 Volt geknüpft ist, nur auf Silber, Quecksilber oder Gold abscheiden, von denen das erstgenannte Metall den Vorzug verdient. Eine Trennung des Platins von Zinn lässt sich bei 1·5—1·6 Volt Spannung ausführen, jedoch ist die Methode nicht gut, da bei Gegenwart von viel Salzsäure die Fällung des Platins erschwert wird, bei Gegenwart von wenig Säure die Lösung durch ausgeschiedenes Zinnsalz sich trübt. Besser gelingt eine Trennung des Platins von Arsensäure. Man versetzt die Lösung mit wenig Schwefelsäure und elektrolysiert mit einer Spannung von 1·6 Volt in der Kälte. Zur Scheidung des Platins von allen aus saurer Lösung nicht reduzierbaren Metallen sind 1·8—2 Volt geeignet. In Cyankaliumlösung ist das Platin noch weit stärker gebunden als in Salzsäure, so dass sein Potential oberhalb dem des Wasserstoffs liegt. Daraus ergiebt sich eine vorzügliche Trennung desselben von Gold, Silber und Quecksilber, wie ich schon früher angeführt habe.

Ich gehe jetzt zu demjenigen Metall über, für welches die elektrolytische Bestimmungsmethode am längsten und allgemeinsten in Gebrauch ist, nämlich dem Kupfer. Ich habe deswegen diesem ganz speziell meine Aufmerksamkeit zugewendet.

Zur Fällung des Kupfers ist sowohl eine saure, als auch eine ammoniakalische, sowie eine Ammonoxalatlösung geeignet. In Salpetersäure lässt es sich mit 1·8 Volt reduzieren, in Ammoniak etwas leichter. Während diese Unterschiede nur auf der mehr oder minder grossen Einwirkung des Lösungsmittels auf das abgeschiedene Metall beruhen, macht sich bei Gegenwart von Oxalsäure die erleichternde Wirkung des Anions auf den Zersetzungswert vornehmlich geltend. Wie ich schon bei Anführung der Zahlen von Le Blanc hervorhob, ist das Potential des Oxalsäureradikals weit geringer als das der übrigen Säureradikale,

und zwar deswegen, weil es an der Anode abgeschieden sogleich in Kohlensäure überzugehen vermag. Ich konnte daher besonders in der Hitze eine Fällung des Kupfers in oxalsaurem Ammoniak schon durch 1·1 Volt erzielen. Jedoch macht die Einleitung der Elektrolyse bei so geringer Spannung manchmal erhebliche Schwierigkeiten, deren Ursache zu eliminieren mir nicht gelungen ist. Um das Kupfer stets sicher abzuscheiden, bedurfte ich 1·5—1·6 Volt Spannung. War die Fällung einmal eingeleitet, so ging sie in der Regel auch nach Verminderung der Spannung fort. Ist Kupfer allein in Lösung, so ist die Benutzung des Ammonoxalatdoppelsalzes ohne Frage am geeignetsten. Mit einer Spannung von 2·5 Volt lässt sich in der Hitze eine Fällung in zwei Stunden beendigen. Höhere Temperatur wirkt bei der Elektrolyse von Ammonoxallösungen besonders deswegen so beschleunigend, weil die Dissociation derselben dadurch sehr stark vermehrt wird. Will man eine Trennung des Kupfers von Eisen, Nickel und Kobalt in Ammonoxalat erzielen, so verfährt man am besten folgendermassen: Man leitet die Elektrolyse in der Hitze mit 1·8 Volt ein, fügt, sobald sich die Lösung zu entfärben beginnt, Oxalsäure hinzu und reduziert die Spannung in zwei Abständen bis auf 1·3 Volt. In 6—7 Stunden lässt sich so eine beliebige Menge Kupfer abscheiden. Classen ermöglichte diese Trennungen durch die Anwendung von zwei nebeneinander geschalteten Bunsenelementen. Diese sind in der That für diesen Zweck zufällig sehr brauchbar, da sie während der Dauer der Kupferfällung gleichfalls ihre Spannung allmählich auf etwa 1·3 Volt reduzieren.

Ich ziehe für Trennungen eine saure Lösung entschieden vor, da dieselbe weniger Aufmerksamkeit beansprucht. Ich benutze mit Vorliebe eine schwefelsaure Lösung und gehe, um die Schönheit des Niederschlags nicht durch Gasentwickelung zu schädigen, mit der Spannung nicht viel über 2·2 Volt hinaus.

Auch gelingt eine Trennung von Kadmium, welche bisher nur bei Gegenwart von Salpetersäure möglich schien, vortrefflich, wenn man die Lösung mit 10—20 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit einer Spannung von 2 Volt elektrolysiert. Das Kupfer wird rasch und völlig kadmiumfrei gefällt.

Trennung des Kupfers von Kadmium:

1.	angewandt	$Cu = 0{\cdot}2734$	$Cd = 0{\cdot}2560$
	erhalten	$Cu = 0{\cdot}2729$	$Cd = 0{\cdot}2556$
2.	angewandt	$Cu = 0{\cdot}4101$	$Cd = 0{\cdot}2958$
	erhalten	$Cu = 0{\cdot}4098$	$Cd = 0{\cdot}2951$
3.	angewandt	$Cu = 0{\cdot}3000$	$Cd = 0{\cdot}4437$
	erhalten	$Cu = 0{\cdot}3003$	$Cd = 0{\cdot}4432$

Die Kupferfällungen beanspruchten eine Nacht.

Diejenigen Metalle, deren Trennung vom Kupfer bisher die grössten Schwierigkeiten bereitete, sind ausser Silber und Quecksilber noch Wismut, Arsen und Antimon. Eine Scheidung des Kupfers von Wismut soll nach einer Angabe in Salpetersäure möglich sein. Es ist dies jedoch keineswegs der Fall, da beide Metalle durch fast die gleiche Spannung reduziert werden. Ich bin nach der Vorschrift verfahren und habe sie gemeinsam im Niederschlag erhalten. Nach Smith lässt sich eine Trennung in Cyankaliumlösung erzielen. Das Wismut hält man durch Hinzufügen von Citronensäure in Lösung. Da dasselbe kein Cyandoppelsalz bildet, so lässt es sich mit derselben Spannung abscheiden wie in saurer Lösung, jedoch nur sehr langsam. So konnte ich in 24 Stunden selbst mit 2·7 Volt Spannung noch nicht 0.2 g Wismut reduzieren. Das gefällte Metall haftet ziemlich gut an der Schale; doch scheint mir wegen der Schwierigkeit der Ausfällung die Methode nicht brauchbar zu sein.

Mehr Glück hatte ich bei meinen Trennungsversuchen von Kupfer und Arsen. Es ist eine Scheidung dieser Metalle deswegen von besonderer Bedeutung, als fast alle Kupfererze arsenhaltig sind. Bisher war man stets genötigt, das letztere vor der Abscheidung des Kupfers zu entfernen. Ich habe nun gefunden, dass sich eine Trennung in schwefelsaurer Lösung sehr gut bewerkstelligen lässt, wenn man mit der Spannung nicht über 1·9 Volt hinausgeht. Die folgenden Analysen sind in einer Lösung, welche 10—20 ccm verdünnte Schwefelsäure enthielt, bei einer Spannung von 1·85 Volt ausgeführt worden. Das Arsen war teils als Trioxyd, teils als Pentoxyd zugegen. Die Dauer der Kupferfällungen war wiederum die einer Nacht.

1.	angewandt	$Cu = 0{\cdot}1367$	$As = 0{\cdot}1177$
	erhalten	$Cu = 0{\cdot}1366$	
2.	angewandt	$Cu = 0{\cdot}2734$	$As = 0{\cdot}3531$
	erhalten	$Cu = 0{\cdot}2730$	
3.	angewandt	$Cu = 0{\cdot}3000$	$As = 0{\cdot}3531$
	erhalten	$Cu = 0{\cdot}2997$	
4.	angewandt	$Cu = 0{\cdot}2734$	$As = 0{\cdot}2700$
	erhalten	$Cu = 0{\cdot}2728$	

Der Kupferniederschlag zeigte stets eine herrlich glänzende Farbe. Ich habe denselben im Marshschen Apparat untersucht und nur einen Hauch von Arsen erhalten.

Auch in salpetersaurer Lösung lässt sich eine Trennung erzielen bei 1·9 Volt, jedoch nicht ganz so gut.

Doch noch auf eine andere Weise lässt sich das Kupfer arsenfrei abscheiden, worauf vor kurzem Drossbach[1]) aufmerksam gemacht hat. Derselbe oxydiert das Kupfererz mit Salpetersäure, filtriert vom Ungelösten ab und macht nun mit Ammoniak alkalisch. Aus dieser Lösung fiel das Kupfer arsenfrei aus. Ich habe nun geprüft, unter welchen Bedingungen Arsen aus alkalischer Lösung nicht reduziert wird. Das war mir von Anfang an klar, dass es sich nur darum handelt, das Arsen in eine solche Form zu bringen, in welcher es keine Ionen in der Lösung zu bilden vermag oder in welcher es als Säure und nicht als Base fungiert. Löse ich arsenige Säure oder Arsensäure in Alkali, so ist dieser Zweck erreicht. Löse ich hingegen arsenige Säure zuerst in Salzsäure und mache dann alkalisch, so ist derselbe nicht erreicht.. Oxydiere ich jedoch das Arsentrichlorid, bevor ich Alkali hinzufüge, durch Salpetersäure zu Arsensäure, so vermag es keine Ionen mehr zu bilden.

Der Unterschied zwischen dem Verhalten des Arsentrioxyds und demjenigen des Arsenpentoxyds besteht also kurz darin, dass ersteres ebensowohl als Base wie als Säure auftreten kann, während letzteres im allgemeinen nur saure Eigenschaften besitzt. Dementsprechend konnte ich aus einer Lösung von Arsensäure in Salpetersäure oder Salzsäure während mehrstündiger Elektrolyse durchaus kein Arsen fällen. Nun aber scheint die Thatsache dagegen zu sprechen, dass eine Trennung von Kupfer und Arsen in saurer Lösung bei grösserer Spannung nicht gelingt. Es rührt dies jedoch offenbar daher, dass das Arsen bei längerer Dauer der Analyse teilweise zu Trioxyd reduziert wird und als solches wieder Ionen in der Lösung zu bilden vermag.

In ammoniakalischer und in Cyankaliumlösung ist diese Reduktionswirkung ohne Bedeutung. Besonders in der letzteren Lösung ist eine Arsenfällung ausgeschlossen.

Für eine Trennung des Kupfers von Arsen in Ammoniak giebt folgendes Verfahren genaue Resultate:

Man versetzt die oxydierte Lösung der Metalle mit Ammoniak, so dass etwa 30 ccm einer 10prozentigen Ammoniaklösung im Überschuss vorhanden sind und elektrolysiert mit 1.9 Volt Spannung bis zur völligen Entfärbung der Lösung, was in 6 — 8 Stunden erreicht ist. Diese Methode verdient vor der in saurer Lösung insofern den Vorzug, als sie das Kupfer rascher und vollständiger zu fällen gestattet.

Nicht in gleicher Weise wie vom Arsen lässt sich eine Scheidung des Kupfers vom Antimon ausführen.

---

[1]) Chemiker-Zeitung 1892, S. 819.

Die Zersetzungswerte der beiden Metalle liegen einander so nahe, dass sie bei grösseren Spannungen sich sogleich gemeinsam abscheiden. Als ich in schwefelsaurer Lösung die Spannung bis auf 1·8 Volt reduzierte, fiel das Kupfer Antimon frei aus, liess ich nun aber die Elektrolyse kurze Zeit fortdauern, so wurde es alsbald vom Antimon dunkel gefärbt. Eine Trennung beider Metalle in saurer Lösung ist daher nur bei rechtzeitiger Stromunterbrechung möglich.

Es fragt sich nun, ob nicht die Benutzung einer ammoniakalischen Lösung wie beim Arsen Erfolg verspricht.

Versetzt man Antimontrichlorid bei Gegenwart von Weinsäure mit Ammoniak, so ist das Antimon noch als Ion vorhanden. Löst man hingegen antimonige Säure oder Antimonsäure in Kalilauge, so lässt sich daraus wie bei den analogen Arsenverbindungen das Antimon nicht reduzieren.

Auch aus einer Lösung, welche man erhält durch Hinzufügen von Ammoniak zu Antimonpentachlorid bei Gegenwart von Weinsäure fällt das Antimon nur schwierig aus. Gleichwohl gelingt es nicht gut, das Kupfer aus dieser Lösung völlig antimonfrei abzuscheiden.

Es ist daher am sichersten, das Kupfer vom Antimon dadurch zu befreien, dass man letzteres durch Salpetersäure zu Antimonsäure oxydiert, von dieser abfiltriert und dann alkalisch macht. Die geringen Mengen von Antimon, welche mit in Lösung gegangen sind, sind ausschliesslich als Antimonsäure vorhanden und werden daher nicht reduziert.

Schon bei Gelegenheit der Trennung von Kupfer und Wismut hatte ich erwähnt, dass die zu ihrer Abscheidung erforderlichen Spannungen fast identisch sind. Ich konnte daher auch auf das letztere Metall alle Trennungen ausdehnen, welche ich für das erstere beschrieben habe.

Ein Nachteil, welcher der Bestimmung des Wismuts anhaftet, ist, dass es in keiner Lösung mit wünschenswerter Festigkeit sich abscheidet. Am besten ist es, das Wismut auf Quecksilber niederzuschlagen und mit einer Spannung zu elektrolysieren, welche unterhalb dem Zersetzungswert der Säure liegt. Eine Trennung des Wismuts von Arsen in schwefelsaurer Lösung gelingt bei 1·9 Volt, eine solche von Antimon hingegen aus den beim Kupfer angeführten Gründen nicht.

Das Antimon verhält sich sowohl hinsichtlich seiner elektrolytischen Trennung von anderen Metallen als auch hinsichtlich seiner Bestimmung sehr ungünstig.

In salzsaurer Lösung scheidet es sich sehr leicht und rasch aus. Jedoch zeigt der Niederschlag, wie bekannt, merkwürdige Eigenschaften, welche ihn zur Bestimmung des Metalls ungeeignet machen. In weinsaurer Lösung lässt sich umgekehrt zwar eine gute Ausscheidung erzielen, jedoch geht dieselbe zu langsam vor sich. Es ist daher eine gleichzeitige Bestimmung und Trennung des Antimons von den aus saurer Lösung nicht reduzierbaren Metallen nicht ausführbar. Doch ist es möglich, durch Anwendung einer alkalischen Lösung die Ausfällung des Antimons zu verhindern und es auf diese Weise von Quecksilber und Silber zu scheiden.

Versetzt man eine Lösung von Antimonpentachlorid bei Gegenwart von genügend Weinsäure mit Alkali, so wandelt es sich, ohne dass eine Ausscheidung stattfindet, offenbar so gut wie völlig in antimonsaures Salz um. Zur Trennung von Quecksilber übersättigt man mit Ammoniak, da sich dieses Metall unter solchen Verhältnissen am besten niederschlägt. Verwendet man statt des Ammoniaks Cyankalium, so lässt sich eine feste Abscheidung des Quecksilbers nicht erreichen, jedoch ist eine gute Reduktion des Silbers, wenn auch etwas langsamer wie gewöhnlich, ausführbar.

Es ist eine ziemlich grosse Menge Weinsäure, nämlich 0·5 — 1 g und darüber notwendig, um das Antimonpentaoxyd beim Hinzufügen von Cyankalium in Lösung zu halten. Aus einer so verbreiteten Lösung lässt sich auch das Gold antimonfrei reduzieren, jedoch beträchtlich langsamer als aus einer nur noch Cyankalium enthaltenden Lösung.

Vergleicht man das Verhalten des Antimons mit dem des Arsens, so zeigt es sich, dass sich in alkalischer Lösung beide gleich verhalten, in saurer hingegen verschieden. Zwar lassen sich bei Gegenwart von Salzsäure sowohl Arsen als Antimon in Form des Trioxyds reduzieren, in Form des Pentoxyds aber ist nur noch das Antimon, nicht mehr das Arsen abscheidbar. Es wäre daher die letztere Lösung wie für die Trennung der beiden Metalle durch Schwefelwasserstoff, so auch für eine solche durch den elektrischen Strom am einfachsten, wenn nicht, wie erwähnt, das aus Salzsäure reduzierte Antimon so ungünstige Verhältnisse zeigte.

Zum Glück giebt es noch eine andere Verbindungsform, in welcher sich das Antimon infolge seiner stärker basischen Eigenschaften vom Arsen verschieden verhält, und in welcher es zugleich in geeigneter Form sich abscheidet. Nach Classen lässt sich nämlich aus einer Lösung der Sulfide in Schwefelnatrium nur das Antimon, nicht hingegen das Arsen reduzieren. Es ist daher auch hier die Annahme zu machen, dass das Antimonsulfo-

salz in seiner Lösung ziemlich stark gespalten ist, während das analoge Arsensalz in höherem Grade komplex ist.

Auch zur Trennung des Antimons von Zinn lässt sich nach Classen diese Lösung verwenden. Das Zinnsulfosalz steht hinsichtlich des Grades seiner Spaltung offenbar in der Mitte zwischen den beiden anderen. Bei Gegenwart von wenig Schwefelnatrium vermag es noch genügend Zinnionen in der Lösung zu bilden, um eine teilweise Abscheidung von Metall zu gestatten. Durch viel Schwefelnatrium wird aber seine Dissociation so stark zurückgedrängt, dass das Potential des Zinns über dasjenige des Wasserstoffs gesteigert wird und eine Reduktion nicht mehr eintreten kann. Da die Einhaltung einer bestimmten Spannung für diese Trennungen nicht erforderlich ist, so will ich darüber keine Angaben machen.

Ebenso wie das Antimon zeigt das Zinn zu Trennungen wenig günstige Eigenschaften und ist am besten durch Oxydation mit Salpetersäure aus der Lösung zu entfernen.

In salzsaurer Lösung fällt es sehr leicht, wenn es als Dichlorid zugegen ist, langsam jedoch, wenn als Tetrachlorid vorhanden, da die letztere Verbindung ein sehr geringes Leitungsvermögen besitzt. Zu Trennungen in dieser Lösung sind 2·3 — 2·5 Volt anzuwenden.

Der Niederschlag zeigt, besonders bei grösseren Metallmengen, keine günstigen Eigenschaften. Eine vortreffliche Abscheidung gewährt dagegen eine Lösung des Zinns in saurem oxalsaurem Antimon. Es schlägt sich aus derselben, besonders wenn als Oxydul in Lösung, rasch und gut nieder bei einer Spannung von 2·3 — 2·7 Volt. Es ist nicht zweckmässig, weit darüber hinauszugehen, da der Niederschlag eine zu lebhafte Gasentwickelung nicht verträgt. Trennungen habe ich in dieser Lösung nicht erzielen können, da die Fällung des Zinns in derselben zwischen zu weiten Grenzen erfolgt (sie beginnt schon bei 1·5 Volt, ohne sich jedoch damit auch beendigen zu lassen).

Das Zinn ist das letzte Metall, welches aus saurer Lösung leicht reduzierbar ist, ich gehe jetzt zu denjenigen Metallen über, deren Zersetzungswert oberhalb dem des Säurewasserstoffs gelegen ist.

Dazu gehören Kadmium, Nickel, Kobalt, Eisen und Zink. Das Kadmium nimmt den vier letztgenannten Metallen gegenüber eine gesonderte Stellung ein. Sowohl in Cyankalium- als auch in Schwefelsäurelösung lässt es sich bedeutend leichter als jene abscheiden. Auch hier bietet das Verhalten der Metalle gegen Schwefelwasserstoff ein Analogon.

Das Kaliumkadmiumcyanid ist zum Unterschiede von den übrigen vier Metalldoppelcyaniden ziemlich stark in einfaches Salz gespalten.

Das Potential des Kadmiums ist daher nicht sehr viel grösser als dasjenige, welches es in einfacher Salzlösung zeigt. Bei Gegenwart von wenig Cyankalium erfolgt schon bei 2 Volt Spannung eine geringe Abscheidung. Um es von Kupfer, Arsen, Kobalt und Zink in überschüssiger Cyankaliumlösung zu trennen, habe ich 2·6 — 2·7 Volt angewendet. Besonders wenn Zink zugegen ist, ist es gut, die Spannung möglichst niedrig zu wählen, da im anderen Falle eine Bildung von Zinkhydroxyd sich sehr lästig macht.

Von Nickel konnte ich ebensowenig wie Smith und Frankel eine Scheidung erzielen. Das gefällte Kadmium zeigte sich stets durch einige Milligramme Nickel grau gefärbt.

Auch in einer schwefelsauren Lösung gelang mir diese Trennung nicht, dagegen diejenige von Kobalt, Eisen und Zink ohne Schwierigkeit. Die anzuwendende Spannung ist abhängig von der vorhandenen Säuremenge. Ich verwandte eine Lösung, welche auf 0.2 g Kadmium 3 — 4 ccm konzentrierte Ammonsulfatlösung und 2 — 3 ccm verdünnte Schwefelsäure enthielt, und elektrolysierte mit einer Spannung von 2·8 bis 2.9 Volt. Doch steht der aus dieser Lösung erhaltene Niederschlag hinter dem aus Cyankalium gewonnenen weit zurück.

Eine Trennung des Kadmiums von den leichter reduzierbaren Metallen ergiebt sich aus seiner Nichtfällbarkeit in salpetersaurer Lösung.

Noch besser wie das Kadmium lassen sich Nickel, Kobalt, Eisen und Zink bei Gegenwart von starken Säuren von allen vorher erwähnten Metallen scheiden. Alle Versuche aber, dieselben voneinander zu trennen, sind bisher erfolglos gewesen. Es lassen sich dafür folgende Gründe anführen. Einmal liegen ihre Zersetzungswerte sehr nahe bei einander, sodann befinden sie sich oberhalb dem des Wasserstoffs. In schwachsaurer Lösung wirkt derselbe durch seine Anteilnahme an der Elektrolyse auf die Ausfällung der Metalle erschwerend und gestattet nicht, dass man die Spannung zu gering wählt. Wendet man Ammonoxalatlösungen an, so kommt der Umstand in Betracht, dass die Metalle in dieser Verbindung teilweise komplex sind und infolgedessen die Menge des in Lösung befindlichen Metalls auf das Potential der Ausscheidung einen grösseren Einfluss auszuüben vermag als unter normalen Bedingungen. Es ist bekannt, dass sich aus Doppelsalzlösungen die letzten Spuren Metall besonders schwer entfernen lassen.

Zur Bestimmung der genannten vier Metalle sind vornehmlich ihre Lösungen in Ammonsulfat und in Ammonoxalat im Gebrauch. Aus beiden Lösungen lassen sich dieselben schon durch verhältnismässig niedrige Spannungen zum Teil ausscheiden. So beginnen Nickel und

Kobalt in Ammoniak schon bei 1·9 Volt auszufallen, in heissem Ammonoxalat sogar schon bei 1·5 Volt. Es ist daher eine Trennung derselben von Kupfer in diesen Lösungen durchaus nicht so einfach. Jedoch lassen sich die letzten Spuren Metall durch so geringe Spannungen schlecht entfernen. Geht man mit der Spannung höher, so gelangt man alsbald zum Zersetzungswert des Wasserstoffs in neutraler oder alkalischer Lösung, und auch dieser nimmt an der Elektrolyse teil.

Das Potential des Zinks und vielleicht auch das der übrigen in Ammonoxalatlösung ist wohl als oberhalb dem des Wasserstoffs liegend anzunehmen. Es ist daher, um die Metalle aus der letzteren Lösung rasch und vollständig zu fällen, besonders eine grosse Stromdichte erforderlich. Dieselbe lässt sich, wie auch Classen wiederholt betont hat, mit Meidinger Elementen kaum erzielen. Die Angaben, welche Classen über die anzuwendende Stromstärke macht, entsprechen wohl 3·5 — 4 Volt Spannung. Ist Chrom und Aluminium zugegen, so ist es gut, um eine Ausscheidung von Hydroxyd zu vermeiden, auf etwa 3 V. herabzugehen und in der Kälte zu elektrolysieren.

Infolge der geschilderten Verhältnisse konnte ich durch Variieren der Spannung keine Erfolge erzielen. Auch fand ich keine komplexen Verbindungen, in denen sich die Metalle hinsichtlich ihres Zersetzungswertes genügend verschieden gezeigt hätten. Die Kobaltaminsalze, an deren Verwendung ich zur Isolierung des Kobalts dachte, sind nicht in hinreichendem Grade komplex, um eine Abscheidung des Metalls daraus erheblich zu erschweren.

Ich kann daher, was die Bestimmung dieser vier Metalle anbetrifft, nur auf Classens neues Lehrbuch verweisen.

Ich bin nun zum Schluss meiner Besprechungen gekommen, und ich möchte an dieser Stelle noch einmal darauf aufmerksam machen, inwiefern die elektromotorische Kraft für Metalltrennungen fürderhin sich ausnutzen lässt.

Ihre am nächsten liegende Verwendung, nämlich für solche Lösungen, in denen die Metallsalze normale Zersetzungswerte aufweisen, ist der Zweck der vorliegenden Arbeit gewesen. Es ist mir auf diese Weise gelungen in saurer Lösung das Silber von Wismut und Arsen, das Quecksilber von Kupfer, Wismut und Arsen, endlich das Kupfer und Wismut von Kadmium und Arsen zu trennen. Es wird daher in dieser Richtung ausser vielleicht zu Trennungen von seltenen Metallen nicht viel Neues sich entdecken lassen. Es ist vielmehr in Zukunft das Augenmerk darauf zu richten, solche Lösungen aufzufinden, die eine anormale Spannungsreihe der Metalle ergeben. Die oxalsauren, phosphorsauren

und Ammoniakdoppelsalze haben in dieser Hinsicht keine Dienste geleistet. Die Cyanverbindungen und die Sulfosalze haben jedoch unsere Trennungsmethoden bedeutend erweitert. Als neu wäre hier anzuführen die Trennung des Silbers von Antimon sowie die des Quecksilbers von Kupfer und Kadmium in Cyankaliumlösung, ferner die Scheidung des Quecksilbers von Antimon und Arsen in Ammoniak. Ob sich ähnliche komplexe Verbindungen noch in grösserer Zahl finden lassen, wage ich nicht zu entscheiden.

Bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit wurde ich von Herrn Prof. W. Ostwald und Herrn Dr. M. Le Blanc unterstützt, denen ich hiermit meinen verbindlichsten Dank ausspreche. Auch möchte ich hervorheben, dass es mir erst durch die Lektüre von Herrn Prof. Ostwalds Lehrbuch der allgemeinen Chemie (der 2. Band desselben mit dem Kapitel über Elektrochemie ist vor kurzem erschienen) ermöglicht wurde, volle Klarheit über die elektrolytischen Vorgänge zu gewinnen.

Bestimmungen der Löslichkeit sogenannter unlöslicher Salze.

Von

A. F. Holleman.

I.

Im vorigen Sommer machte Herr Prof. van't Hoff mich auf die Möglichkeit aufmerksam, aus dem elektrischen Leitvermögen sehr verdünnter Salzlösungen ihren Gehalt an Salz zu finden. Infolgedessen wurden die hierunter beschriebenen Versuche ausgeführt.

Ist eine Lösung so verdünnt, dass man eine vollständige Spaltung in Ionen vom darin anwesendem Salze annehmen darf, dann wird durch weitere Verdünnung das molekulare Leitvermögen einer derartigen Lösung sich nicht mehr ändern, denn dann ist

$$\mu_v = \mu_\infty$$

geworden. Ist nun μ_∞ bekannt, dann sieht man leicht ein, dass alsdann die Formel

$$\mu_v = k \frac{v\,a}{w\,b}$$ [1])

angewandt werden kann zur Bestimmung von v. Denn a/b findet man aus der Ablesung der Messbrüche; w ist der Widerstand, k ist auch bekannt, und $\mu_v = \mu_\infty$, so dass in dieser Gleichung v die einzige Unbekannte ist. Also

$$v = \mu_\infty \frac{w\,b}{k\,a}.$$

Zur Berechnung von v ist die Kenntnis von μ_∞ notwendig, welche aber für die hier untersuchten Salze nicht bekannt war. Man kann aber diese Grösse berechnen aus den Werten für μ_∞ anderer Salze. Als Beispiel diene die Berechnung von μ_∞ für Baryumsulfat. Kohlrausch[2])

[1]) In dieser Formel ist μ die molekulare Leitfähigkeit; v das Volum der Lösung, welches ein Gramm Äquivalentgewicht vom Elektrolyt enthält, im Liter; w der eingeschaltete Vergleichswiderstand; a die linke, b die rechte Drahtlänge der Messbrüche bis zur Kontaktscheide; k die Widerstandskapazität des Messgefässes.

[2]) Wied. Ann. **26**, 195. 1855.

giebt an für

$$\left.\begin{array}{rl} {}^1/_2 BaCl_2 & \mu_\infty = 115 \\ KCl & \mu_\infty = 122 \\ {}^1/_2 K_2SO_4 & \mu_\infty = 128 \end{array}\right\} \text{ bie } 18^\circ$$

Die Differenz zwischen ${}^1/_2 K_2SO_4$ und KCl ist 6, was auch die Differenz zwischen dem Leitungsvermögen der Ionen ${}^1/_2 SO_4$ und Cl vorstellt. Deshalb wird

$$\begin{array}{ccccc} {}^1/_2 BaCl_2 & + & ({}^1/_2 SO_4 - Cl) & = & {}^1/_2 BaSO_4 \\ 115 & + & 6 & = & 121 \end{array}$$

Die Differenz $({}^1/_2 SO_4 - Cl)$ ist nun, nach den Messungen von Kohlrausch a. a. O.: 1 für ${}^1/_2 Li_2SO_4$ und $LiCl$; 3 für ${}^1/_2 Na_2SO_4$ und $NaCl$; 4 für ${}^1/_2 ZnSO_4$ und ${}^1/_2 ZnCl_2$; im Mittel ist also $({}^1/_2 SO_4 - Cl) = 3{\cdot}5$, weshalb für μ_∞ $BaSO_4$ der wahrscheinlichste Wert

$$\mu_\infty = 115 + 3{\cdot}5 = 118{\cdot}5$$

wird, bei 18°.

Im allgemeinen wird also für die Berechnung von μ_∞ eines Salzes nötig sein die Kenntnis dieser Grösse für ein anderes Salz vom selben Metall, und die Differenz zwischen zwei korrespondierenden Salzen eines anderen Metalles:

$$\mu_\infty (MX) = \mu_\infty (MX_1) + \mu_\infty (M_1X) - \mu_\infty (M_1X_1).$$

Zur Berechnung von μ_∞ bei anderen Temperaturen muss man noch die Änderung des molekularen Leitvermögens pro Grad Celsius kennen. Diese ist ebensowenig direkt bekannt, aber lässt sich leicht berechnen, wenn die Messungen an den Salzen, welche zur Berechnung von μ_∞ benutzt werden, bei zwei verschiedenen Temperaturen geschehen sind. Ist dies nicht der Fall, dann werden die Temperaturkoëffizienten von analogen Salzen benutzt, weil diese meistens wenig untereinander abweichen [1]).

II.

Da es sich bei den unten folgenden Messungen um Widerstandsbestimmungen an sehr verdünnten Lösungen handelte, wurde erst versucht, ob solche mit genügender Genauigkeit mit den mir zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln auszuführen waren. Hier gehe aber erst eine kurze Beschreibung der befolgten Methode voraus.

Die Versuchsanordnung war wesentlich die von Ostwald [2]) angegebene; die Messungen geschahen also mittelst Telephon und Wheatstonescher Brücke.

[1]) Siehe Tabelle bei Kohlrausch, Wied. Ann. **26**, 223.

[2]) Diese Zeitschr. **2**, 561.

Das verwendete Wasser war gereinigt erst durch gewöhnliche Destillation, danach durch eine zweite, sehr langsame über eine Spur Phosphorsäure; dabei wurde ein Kühlrohr von reinem Zinn verwendet. Das Wasser wurde aufgehoben in grossen Flaschen, welche schon längere Zeit zum Aufheben von destilliertem Wasser benutzt worden waren; sein Leitungsvermögen änderte sich sehr wenig während einiger Monate. Es war eben so rein wie das von Kohlrausch benutzte, da es im Mittel einen Widerstand von $0{\cdot}8 \times 10^{10}$ Quecksilbereinheiten zeigte, während Kohlrausch angiebt, dass das von ihm benutzte ein Leitungsvermögen von $1{\cdot}1 - 0{\cdot}5 \times 10^{-10}$ hatte, also im Mittel ebenfalls einen Widerstand von $0{\cdot}8 \times 10^{10}$.

Die platinierten Elektroden (ein Widerstandsgefäss nach Arrhenius wurde benutzt) hatten namentlich im Anfange die Unannehmlichkeit fortwährend Säure oder Salz abzugeben; wenigstens sank der Widerstand des Wassers, in welchem sie sich befanden, fortwährend. Sie verloren diese Eigenschaft, wenn sie während einiger Zeit mit heissem Wasser in einer Platinschale behandelt wurden. Die nämliche Erscheinung wiederholte sich aber jedesmal, wiewohl in geringerem Masse, wenn die Elektroden einige Zeit in eine Lösung getaucht worden waren. Deshalb wurden sie stets in reinem Wasser aufgehoben und nur bei den Messungen während möglichst kurzer Zeit in der Lösung gelassen, so dass sie sich niemals länger als fünf Minuten hintereinander darin befanden. Bei Messungen aber eines solchen Salzes bei verschiedenen Verdünnungen war dies nicht wohl möglich; deshalb wurde hier — nach dem Beispiel von Kohlrausch — erst die verdünnteste Lösung gemessen und diese durch successive Zusätze einer konzentrierten auf die gewünschten Konzentrationen gebracht.

Das Widerstandsgefäss wurde nach der Angabe desselben Gelehrten nicht direkt in das Wasser des Thermostaten getaucht, sondern erst in ein weites Becherglas gestellt, dessen Innenwand mit Baumwolle bedeckt war. Das Tonminimum im Telephon war hierdurch wesentlich leichter wahrnehmbar; aber bei den sehr grossen Verdünnungen blieb doch immer ein Spielraum von 2 — 4 mm, in welchem der Ton unhörbar war.

Als Vergleichswiderstand wurde höchstens (und in den meisten Fällen) 2000 S. E. in Drahtrollen angewandt; die Widerstände und der Draht der Messbrücke wurden kontrolliert und die dafür notwendigen kleinen Korrektionen in Rechnung gezogen.

Die Konstante k der Gleichung (1) wurde mit $^1/_{50}$-n *KCl*-Lösung mehrfach bestimmt und änderte sich wenig.

Zunächst seien nun die Messungen mitgeteilt, welche mit sehr verdünnter Chlorkaliumlösung ausgeführt wurden.

$v \times 10^{-3}$	$\frac{v\,a}{w\,b}$
65·8	1·218
33·4	1·234
17·2	1·226
9·1	1·206
7·48	1·208
2·62	1·201

Diese Verdünnungen wurden erhalten, indem bei 32·4 g Wasser successive 0·5, 0·5, 1·0, 2·0, 1·0 und 10.0 ccm einer $^1/_{1000}$ *NKCl*-Lösung zugefügt wurden. Die Temperatur war nahe 24°; für die kleinen Abweichungen davon ist die Korrektion angebracht worden. Der Widerstand des Wassers ward hier wie in allen folgenden Fällen nach der von Ostwald[1]) angegebenen Weise in Rechnung gebracht.

Das Mittel der ersten drei Bestimmungen ist 1·226; da $k = 112{\cdot}3$ gefunden wurde, ist

$$\mu_\infty = 137{\cdot}7$$

bei 24°; während aus den Messungen von Kohlrausch folgt, reduziert auf derselben Temperatur:

$$\mu_\infty = 137{\cdot}5;$$

die Übereinstimmung beider Ziffern ist daher sehr gut.

III.

Nachdem sich also ergeben hatte, dass eine genügende Genauigkeit zu erreichen war, wurden zunächst die drei nachfolgenden Salze untersucht zur Kontrolle der Methode.

1. Gips. Darstellung: Kalk aus Marmor, eine Spur Magnesia enthaltend, wurde gelöst in verdünnter Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure zugegeben und mit Alkohol von 96 % präzipitiert; die Magnesia wurde dadurch völlig entfernt. Bei 15° wurde das oben beschriebene Wasser mit diesem Gips gesättigt, die gesättigte Lösung abgegossen, auf ihr 10-faches Volum gebracht und hiervon successive 0·5, 0·5, 1·0 und 2·0 ccm gefügt bei 29·96 g Wasser. Folgende kleine Tabelle enthält eine Übersicht der Messungen; v ist der gesuchte reziproke Wert der Konzentration der bei 15° gesättigten Lösung. Temperatur bei den Messungen 15·2°.

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 567.

$v \times 10^{-1}$	$\frac{v\,a}{w\,b}$
61	0·02647 v
31	0·02604 v
16	0·02546 v
8·2	0·02405 v

Bei der Verdünnung $16 \times 10\,v$ war also schon ein merkliches Zurückgehen des molekularen Leitvermögens zu konstatieren; zur Berechnung von v ward deshalb das Mittel der beiden ersten Messungen benutzt. $k = 111{\cdot}6$. μ_∞ wurde gefunden an

$$\begin{aligned} {}^1/_2\,CaCl_2 &: \mu_\infty = 100{\cdot}5 \\ {}^1/_2\,MgSO_4 &: \mu_\infty = 91{\cdot}2 \\ {}^1/_2\,MgCl_2 &: \mu_\infty = 87{\cdot}2 \end{aligned}$$

bei 14° [1]). Als Temperaturkoëffizient wurde für ${}^1/_2\,CaSO_4$ 0·0236 (derjenige des ${}^1/_2\,MgSO_4$) benutzt. Hieraus folgt also:

$$\mu_\infty = 108$$

bei 15·2°, Man hat nun die Gleichung

$$108 = 111{\cdot}6 \times 0{\cdot}02625\,v,$$

woraus

$$v = 36{\cdot}9,$$

d. h., dass in 36·91 1 Äquiv. (${}^1/_2\,CaSO_4$) Gips in Grammen gelöst ist. Eine direkte Bestimmung durch Eindampfen eines bestimmten Volums der gesättigten Lösung gab

$$v = 37{\cdot}4;$$

die Übereinstimmung ist deshalb genügend.

2. Silbersalicylat. Darstellung: Zu überschüssiger Salicylsäure wurden 50 ccm ${}^1/_{10}$ N-Kalilösung gebracht, filtriert und das Filtrat mit einer äquivalenten Quantität ${}^1/_{10}$ N-Silbernitratlösung präzipitiert. Das sorgfältig ausgewaschene Silbersalz wurde in einer Platinschale umkrystallisiert. Es war ganz weiss. Bei 15° wurde es in Wasser gelöst. 0·5 g dieser Lösung wurden zu 34·2 g Wasser gefügt und von dieser verdünnten Lösung der Widerstand bestimmt:

v	$\frac{v\,a}{w\,b}$	t
69·4	0·003109	23·0°

$k = 111{\cdot}7$. μ_∞ wurde gefunden aus: Salicylsäure [2]): $\mu_\infty = 357$ bei 25°; Salpetersäure: $\mu_\infty = 388{\cdot}6$ bei 25°; Silbernitrat: $\mu_\infty = 108$ bei 18°, oder 124·7 bei 25°. Der Temperaturkoëffizient für Ag-Salicylat wurde auf 0·02 angenommen; dann ist

[1]) van't Hoff und Reicher, diese Zeitschr. **3**, 200.

[2]) Diese Zeitschr. **3**, 247.

$$\mu_\infty = 89{\cdot}4$$

bei 23°. Hieraus findet man

$$v = 256{\cdot}8.$$

Durch Titration der Lösung nach Volhard[1]) wurde gefunden:

$$v = 256{\cdot}0.$$

3. Silberbenzoat. Darstellung wie beim Salicylat. Die bei 14·5° gesättigte Lösung wurde auf ihr fünffaches Volum gebracht, und hiervon successive 0·5, 0·5, 1·0, 1·0 und 2·0 ccm zu 28·61 g Wasser gebracht[2]). Temperatur bei den Messungen 24°.

$^1/_5\, v$	$\frac{v\,a}{w\,b}$
58·2	0·006248
29·6	0·006423
15·3	0·006156
10·54	0·005987
6·72	0·005863

Mittel aus den ersten drei Messungen 0·006276 v. Aus den Daten von Ostwald[3]) berechnet man $\mu_\infty = 92{\cdot}5$ bei 24°. $k = 111{\cdot}7$; woraus folgt: $v = 131{\cdot}6$.

Die Titration der gesättigten Lösung gab

$$v = 128{\cdot}2.$$

IV.

Die Methode hatte sich also als brauchbar erwiesen; es wurden nun mit ihr von folgenden sogenannten unlöslichen Salzen die Löslichkeiten in Wasser bestimmt. Eine direkte Kontrolle, etwa durch Eindampfen grosser Flüssigkeitsvolumen war sehr schwierig. Eine andere Kontrolle der gefundenen Werte wird aber im letzten Teile dieser Abhandlung besprochen werden.

4. Baryumsulfat. Das $BaSO_4$ wurde dargestellt durch Vermischen äquivalenter verdünnter Lösungen von Hydrat und Säure (Säure $^1/_{10}$-norm., Hydrat ca. $^1/_4$-norm.) und wiederholtes Aufkochen in einer Platinschale des gebildeten Salzes. Dies wurde in derselben Schale getrocknet und vom trockenen Salze ein wenig in ein Widerstandsgefäss mit Wasser gebracht, dieses auf konstanter Temperatur gehalten, bis das bestimmte Leitungsvermögen, auch nachdem wiederholt umgerührt war, konstant blieb. Dasselbe wurde bei einer höhern Temperatur wiederholt. Die Korrektion für das Wasser wurde erhalten durch Messung von

[1]) Diese Zeitschr. 2, 842.
[2]) Kohlrausch, a. a. O.
[3]) Diese Zeitschr. 2, 847.

Wasser ohne Salz im selben Widerstandsgefäss, das während derselben Zeit auf dieselbe Temperatur gehalten wurde. Die folgenden Zahlen sind diejenigen, nachdem alle Korrektionen angebracht waren:

t	$\log k \frac{a}{w\,b}$
18·4	7·37746—10
37·7	7·69450—10

$\mu_\infty = 118{\cdot}5$ (s. oben). Aus den Messungen von Krannhals[1]) folgt $\mu_\infty = 115$ bei 18° und $\mu_\infty = 229$ bei 50·3°; die Zunahme von μ_∞ pro Grad (C.) beträgt daher 3·53, womit man berechnet: $\mu_\infty = 119{\cdot}4$ bei 18·4° und $\mu_\infty = 184{\cdot}5$ bei 37·7°.

Für v ergiebt sich daraus:

$v_{18.4}$ = 50055 oder 1 Teil $BaSO_4$ löst sich in 429700 Teilen Wasser bei 18·4°
$v_{37.7}$ = 37282 „ 1 „ „ „ „ „ 320000 „ „ „ 37·7°

Die Löslichkeit von Baryumsulfat wird von Fresenius[2]) angegeben als kleiner als 1:400000 in kaltem und warmem Wasser. In Ladenburgs Wörterbuch findet sich die Angabe 1:2 bis 300000 ohne Temperaturangabe. Die Differenz dieser Angaben wird hier und in den folgenden Fällen teilweise erklärt werden können aus der Differenz in Reinheit des benutzten Wassers. Je nachdem dies dieselben oder andere Ionen enthält als diejenigen des Salzes sind, wird die Löslichkeit des Salzes kleiner oder grösser sein.

5. Strontiumsulfat. Darstellung wie bei $BaSO_4$. Das Salz war krystallinisch.

t	$\log k \frac{a}{w\,b}$
16·1	9·05877—10
26·1	9·18475—10

Aus den Messungen von van't Hoff und Reicher[3]) folgt für μ_∞ bei 14° 98·2. Der Einfluss der Temperatur von derselben Grösse angenommen wie bei $BaSO_4$ wird $\mu_\infty = 105{\cdot}6$ bei 16·1° und $\mu_\infty = 140{\cdot}9$ bei 26·1°. Hieraus findet man:

$v_{16.1}$ = 924·4 oder 1 Teil $SrSO_4$ löst sich in 10070 Teilen Wasser von 16·1°
$v_{26.1}$ = 920·8 „ 1 „ „ „ „ „ 10030 „ „ „ 26·1°

Fresenius giebt an, dass Strontiumsulfat sich löst im Verhältnis von 1:6895 in kaltem und von 1:9638 in siedendem Wasser. Diese Zahlen weichen also ansehnlich von den hier gefundenen ab[4]).

[1]) Diese Zeitschr. 5, 250. [2]) Quant. Analyse 1, 151.
[3]) Diese Zeitschr. 3, 200.
[4]) Lieb. Ann. 59, 121. Fresenius digerierte bei 14° das $SrSO_4$ während vier Tagen mit Wasser; die Möglichkeit einer Lösung des Glases ist also nicht

6. Chlorsilber. Darstellung: aus verdünnten Lösungen von $NaCl$ und $AgNO_3$ in nahezu äquivalenten Quantitäten und sorgfältiges Auswaschen durch sehr häufiges Dekantieren. Das $AgCl$ hatte, als es zur Messung kam, die pulverförmige Modifikation angenommen.

Die Darstellung einer gesättigten Lösung von Chlorsilber hatte anfangs Schwierigkeiten, da, sobald die Temperatur etwas höher genommen werden musste (20 — 30°), das Leitungsvermögen nicht konstant zu erhalten war, sondern fortwährend zunahm. Wahrscheinlich muss dies dem Einfluss der alkalischen Glaslösung zugeschrieben werden, welche zersetzend auf das Chlorsilber einwirkt unter Bildung von $NaCl$ oder KCl. Die Sättigung der Lösung musste also so schnell wie möglich stattfinden. Dies wurde erreicht, wenn im Widerstandsgefäss (welches auswendig geschwärzt war) fortwährend gerührt wurde. Nach $^1/_4$ Stunde wurde der Widerstand gemessen, die Elektroden entfernt und noch 7 — 10 Minuten gerührt. Ergab sich der Widerstand unverändert nach dieser Zeit, so wurde die Lösung als gesättigt betrachtet; sonst wurde das Rühren noch während kurzer Zeit fortgesetzt, bis Konstanz erreicht war. Die Korrektion für das Wasser wurde erhalten, indem dies ohne Salz denselben Operationen unterworfen wurde.

t	$\log k \frac{a}{w\,b}$
13·8	6·99356—10
26·5	7·38515—10

μ_∞ findet man aus den Messungen von Kohlrausch bei 18° im Mittel gleich 112. Als Temperaturkoëffizient wurde genommen 0·023, gefunden durch Kombination dieses Koëffizienten für $AgNO_3$ mit den Differenzen der Koëffizienten von KCl und KNO_3, von $NaCl$ und $NaNO_3$, und von $^1/_2\,BaCl_2$ und $^1/_2\,Ba(NO_3)_2$. Pro Grad beträgt also die Änderung von μ_∞ 2·57. Hieraus findet man:

$$\mu_\infty = 101{\cdot}2 \text{ bei } 13{\cdot}8° \text{ und } \mu_\infty = 133{\cdot}8 \text{ bei } 26{\cdot}5°,$$

und damit

$v_{13.8}$ = 102710 oder 1 Teil $AgCl$ löst sich in 715800 Teilen Wasser von 13·8°
$v_{26.5}$ = 55120 „ 1 „ „ „ „ „ 384100 „ „ „ 26·5°

Stas[1]) giebt an, dass $^1/_{20}$, ja selbst $^1/_{100}$ mg Silber sich noch in 1 l Wasser durch Kochsalzlösung nachweisen lässt. Hiernach würde das Chlorsilber viel weniger löslich sein, als hier gefunden wurde. Der

abzusprechen. Die von mir gemessene Lösung war in einem Kölbchen aus Hartglas in ca. drei Stunden erhalten; nach weiteren 12 Stunden hatte das Leitungsvermögen der Lösung nur noch um ein geringes zugenommen.

[1]) Unters. über chem. Proport. u. s. w. Übers. von Aronstein, S. 46 u. 47.

Widerspruch lässt sich aber dadurch erklären, dass eine Lösung von Chlorsilber in reinem Wasser sowohl durch Silberlösung als durch Kochsalzlösung gefällt wird[1]). Mulder giebt an, dass durch Salzsäure noch ein Milliontel Silber in einer Flüssigkeit nachgewiesen werden kann, was ungefähr mit der hier gefundenen Löslichkeit bei 13·8° stimmt.

7. Bromsilber. Auf dieselbe Weise dargestellt und behandelt wie *AgCl*, nur wurde zu der Silberlösung ein wenig Salpetersäure gefügt, da sich sonst das *AgBr* nicht zu Boden setzen wollte. Ob es bei gewöhnlicher Temperatur oder bei ca. 50° (C.) gefällt wurde, beeinflusste die Löslichkeit nicht.

t	$\log k \frac{a}{w\,b}$
20·2	6·50414—10
38·4	7·05458—10

Für μ_∞ und seine Zunahme mit der Temperatur wurde dasselbe wie bei *AgCl* angenommen, woraus folgt: $\mu_\infty = 117{\cdot}7$ bei 20·2° und $\mu_\infty = 164{\cdot}4$ bei 38·4°.

$v_{20.2} = 368700$ oder 1 Teil *AgBr* löst sich in 1971650 Teilen Wasser von 20·2°
$v_{38.4} = 145000$ „ 1 „ „ „ „ „ 775400 „ „ „ 38·4°

8. Jodsilber. Darstellung wie bei Bromsilber. Bei einer Temperatur von ca. 10° war das *AgJ* so wenig löslich, dass das Leitungsvermögen des Wassers durch Zufügung von *AgJ* nicht deutlich messbar sich änderte. Die Temperaturen wurden deshalb ein wenig höher genommen:

t	$\log k \frac{a}{w\,b}$
28·4	6·74073—10
40·4	7·23486—10

μ_∞ und seine Änderung mit der Temperatur wie beim Chlorsilber, also $\mu_\infty = 138{\cdot}7$ bei 28·4° und $\mu_\infty = 169{\cdot}6$ bei 40·4.

$v_{28.4} = 252000$ oder 1 Teil *AgJ* löst sich in 1074040 Teilen Wasser bei 28·4°
$v_{40.4} = 98760$ „ 1 „ „ „ „ „ 420260 „ „ „ 40·4°

Bei den Bestimmungen an den Silberhalogeniden sei noch bemerkt, dass die Zunahme der Leitfähigkeit des Wassers nach Einbringung derselben von derselben Grössenordnung war, wie die Leitfähigkeit des Wassers selbst. Die Möglichkeit ist dadurch gegeben, dass bei der Anwendung von Wasser, welches noch reiner ist, die Löslichkeiten anders gefunden werden.

[1]) Graham-Otto, 5. Aufl., 3. Abtlg., S. 989.

9. Calciumoxalat. Um von diesem Salz die Löslichkeit zu bestimmen, wurde erst μ_∞ für $^1/_2 K_2C_2O_4$ bei zwei verschiedenen Temperaturen bestimmt, da dieser Wert, soweit mir bekannt ist, noch nicht angegeben wurde. Hierbei wurde verfahren wie oben bei Chlorkalium.

	$v \times 10^{-3}$	$\frac{v\,a}{w\,b}$
Temperatur 11·5°	40·56	0·8599
	20·78	0·8790
	10·89	0·8734
	8·91	0·8643
	4·956	0·8693

Mittelwert 0·8692; $k = 110{\cdot}1$; also $\mu_\infty = 95{\cdot}7$ bei 11·5°.

Temperatur 26·0°.	37·51	1·2190
	19·25	1·1935
	10·13	1·2146
	8·3	1·2030
	4·65	1·2140

Mittelwert 1·209; also $\mu_\infty = 136{\cdot}2$ bei 26·0°.

Die Zunahme von μ_∞ pro Grad findet man hieraus zu 2·79.

Das Calciumoxalat wurde dargestellt durch Mischen von starken Lösungen von $K_2C_2O_4$ und von $CaCl_2$, wobei es krystallinisch ausfällt und die Zusammensetzung $CaC_2O_4\ 2aq$ hat.

t	$\log k \frac{a}{w\,b}$
13·6	7·86325—10
24·0	8·05584—10

$^1/_2 CaCl$: $\mu_\infty = 110{\cdot}5$ bei 14·0°. KCl: $\mu_\infty = 121{\cdot}7$ bei 18°. Zunahme von μ_∞ für CaC_2O_4 wurde genommen, wie gefunden war für $K_2C_2O_4$. Also bekommt man:

$\mu_\infty = 88{\cdot}7$ bei 13·6° und $\mu_\infty = 116{\cdot}0$ bei 24·0°.

$v_{13.6} = 12150$ oder 1 Teil $CaC_2O_4\,2aq$ löst sich in 148220 Teilen Wasser von 13·6°
$v_{24.0} = 10200$ „ 1 „ „ „ „ „ 124400 „ „ „ 24·0°

Karbonate von Baryum, Strontium und Calcium. Da Bineau[1]) darauf aufmerksam gemacht hat, dass die Karbonate der Erdalkalien schon durch die Kohlensäure der Luft mehr löslich in Wasser werden, wurden sie in Kölbchen, welche mit einem Natronkalkrohr versehen waren, mit Wasser in Berührung gebracht. Sie wurden dargestellt aus den Hydraten und aus Kohlensäure; das Strontiumkarbonat durch Mischung von kohlensaurem Wasser mit einer zur Sättigung nicht ganz ausreichenden Quantität Hydratlösung; dadurch fiel es fein krystallinisch aus. Das $BaCO_3$ war amorph, $CaCO_3$ krystallinisch.

[1]) Ann. ch. (3) **51**, 290.

10. Baryumkarbonat.

t	$\log k \frac{a}{w\,b}$
8·8	8·17719—10
24·2	8·44726—10

μ_∞ findet man aus $^1/_2 BaCl_2$: 114·4 bei 18°; $^1/_2 CO_2 - Cl = -1.1$ (Mittel von K und Na). Als Zunahme pro Grad wurden benutzt 2·0 (siehe unten). $BaCO_3$ bei 18°: $\mu_\infty = 113.3$. Damit bekommt man: $\mu_\infty = 94.9$ bei 8·8°, und $\mu_\infty = 125.7$ bei 24·2°.

$v_{8.8}$ = 6311 oder 1 Teil $BaCO_3$ löst sich in 64070 Teilen Wasser bei 8·8°
$v_{24.2}$ = 4488 „ 1 „ „ „ „ „ 45566 „ „ „ 24·2°

Fresenius[1]) giebt an, dass sich 1 Teil $BaCO_3$ löst in 14137 Teilen Wasser von 16—20° und in 15421 Teilen siedendem Wasser. Er arbeitete aber ohne Abschluss der Kohlensäure der Luft und liess die Karbonate (auch von Sr und Ca), unter mehrmaligem Schütteln, während einigen Tagen in Berührung mit Wasser. Daraus erklärt sich also die Differenz seiner Zahlen mit den hier gefundenen. Bineau l. c. giebt an, dass in 1 l 0·021 g $BaCO_3$ sich lösen, also eine Löslichkeit von ca. 1 : 50000.

11. Strontiumkarbonat.

t	$\log k \frac{a}{w\,b}$
8·8	7·96395—10
24·3	8·22643—10

μ_∞ = 82·7 bei 8·8 und μ_∞ = 113·7 bei 24·3°.
$v_{8.8}$ = 8986 oder 1 Teil $SrCO_3$ löst sich in 121760 Teilen Wasser
$v_{24.3}$ = 6750 „ 1 „ „ „ „ „ 91468 „ „

Fresenius l. c. giebt die Zahlen 1 : 18000. Bineau l. c. findet 0·01 g pro Liter, also 1 : 100000.

12. Calciumkarbonat.

t	$\log k \frac{a}{w\,b}$
8·7	8·28503—10
23·8	8·49841—10

μ_∞ = 95·9 bei 8·7° und μ_∞ = 126·1 bei 23·8°
$v_{8.7}$ = 4975 oder 1 Teil $CaCO_3$ löst sich in 99500 Teilen Wasser von 8·7°
$v_{23.8}$ = 4002 „ 1 „ „ „ „ „ 80040 „ „ „ 23·8°

Fresenius l. c. findet für die Löslichkeit von $CaCO_3$ 1 : 16600 in kaltem und 1 : 8860 in siedendem Wasser. Bineau l. c. 1 : 50000; er teilt mit, dass die Löslichkeit sich wenig mit der Temperatur ändert,

[1]) Ann. ch. 59, 119.

wie auch hier gefunden wurde. Hofmann[1]) berichtet, dass in 1 l Wasser bei anhaltendem Kochen einer Lösung von doppeltkohlensaurem Kalk 0·034 g in Lösung bleibt; Weltzien giebt dafür an 0·036 g. Der Mittelwert dieser Ziffer giebt eine Löslichkeit von 1 : 28 700. Endlich hat jüngst Ljubawin[2]) angegeben, dass sich in Wasser 0·00089 % $CaCO_3$ löst, also 1 : 112 400.

Es ist bemerkenswert, dass Strontiumkarbonat ansehnlich weniger löslich ist als Baryum- und Calciumkarbonat; ein Resultat, zu welchem auch Bineau kam.

V.

Aus obigen Löslichkeitsbestimmungen kann man mittelst der van't Hoffschen Gleichung

$$\frac{d\,lC}{dT} = \frac{q}{2iT^2},$$

nachdem sie integriert worden ist, und also geworden ist zu

$$lC_2 - lC_1 = \frac{q}{2i}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right), \qquad (2)$$

die Präcipitationswärme q der betreffenden Salze berechnen. In dieser Gleichung bedeuten weiter C die Konzentrationen $1/v$ aus Formel (1), i die Anzahl Ionen, in welchen sich das Salz gespalten hat, und T die absolute Temperatur. Andererseits sind für die hier behandelten Salze die Werte von q auch von Thomsen berechnet worden aus den Wärmetönungen bei der Neutralisation. Nach der Theorie der elektrolytischen Dissociation besteht der Neutralisationsvorgang in genügend verdünnten Lösungen nur in der Wasserbildung aus Ionen H und OH, da die Ionen Metall und Säureradikal nach wie vor frei sind:

$$\overset{+}{M} + \overset{-}{OH} + \overset{+}{H} + \overset{-}{Ac} = \overset{+}{M} + \overset{-}{Ac} + OHH.$$

Theoretisch muss also bei jeder Neutralisation äquivalenter Quantitäten Säure und Basis, welche sie auch sein mögen, dieselbe Wärmemenge frei werden. In der That ist dies auch nahe der Fall, wenn alles in Lösung bleibt. Sobald aber ein Salz ausfällt, wird zu dem Wärmeeffekt der Verbindung von $\overset{-}{OH}$ mit $\overset{+}{H}$ die Präcipitationswärme des betreffenden Salzes sich fügen. Diese ist natürlich in der Grösse gleich, aber von entgegengesetztem Zeichen, wie die Lösungswärme des unlöslichen Salzes. Man wird also im allgemeinen diese Lö-

[1]) Graham-Otto, 5. Aufl., 3. Abtlg., S. 600.

[2]) Berl. Ber. 26, Ref. 86.

sungswärme finden, wenn man von der Wärmetönung, welche bei der Bildung eines unlöslichen Salzes sich zeigt, diejenige abzieht, welche gefunden wurde, wenn die nämliche Säure durch eine Basis neutralisiert wurde und das Salz in Lösung bleibt. Thomsen hat auf diese Weise wirklich diese Lösungswärmen berechnet.

Diese Thomsenschen Werte müssen nun stimmen mit denjenigen, welche mittelst Gleichung (2) aus obigen Löslichkeitsbestimmungen berechnet werden können. In der That ist dies bei den untersuchten Sulfaten und Chloriden der Fall, wie folgende kleine Tafel zeigt:

Salz	q berechnet aus Gleichung (2)	q nach Thomsen [1]
$BaSO_4$	55 00	55 83
$SrSO_4$	60	0 und −300
$AgCl$	15 992	15 850
$AgBr$	18 645	20 110
AgJ	29 460	26 420

Mit Hilfe derselben Gleichung (2) kann man nun auch die gefundenen Löslichkeiten der drei Halogensilberverbindungen auf dieselbe Temperatur zurückführen. Hierbei wurden für q die Thomsenschen Zahlen benutzt. Bei Durchführung dieser Rechnung ergiebt sich für die Temperatur 13·8°

$$AgCl : v = 102\,710$$
$$AgBr : v = 540\,500$$
$$AgJ : v = 770\,400$$

Ebenso wie die Halogenverbindungen von Blei und Thalliumoxydul ist also von den Halogensilberverbindungen bei niedriger Temperatur das Jodid am schwersten löslich, während bekanntlich bei den Alkalien gerade das Gegenteil stattfindet. Eine Beobachtung von Stas [2]) führt zu diesem selben Schluss. Stas teilt nämlich mit, dass durch langsames Beifügen der Lösung eines Chlorids zu einer Silberlösung (oder umgekehrt) ein Punkt erreicht wird, wobei die klare Flüssigkeit sowohl von einem Tropfen Silber- als Chloridlösung getrübt wird: das gelöste Chlorsilber wird gefällt. Dieselbe Erscheinung bekommt man aber nicht, wenn zu einer Silberlösung successive ein Bromid oder Jodid gefügt wird (oder umgekehrt); man kann hieraus schliessen, dass $AgBr$ und AgJ in Wasser viel schwerer löslich sein müssen, wie sich auch aus obenstehenden Bestimmungen ergiebt.

[1]) Kalorimetrische Untersuchungen Bd. I und III.

[2]) Compt. rend. **93**, 998.

Für die anderen untersuchten Salze dagegen sind die Zahlen von q aus Gleichung (2) berechnet, sehr abweichend von den Thomsenschen.

Salz	q berechnet aus Gleichung (2)	q nach Thomsen
CaC_2O_4aq	5643	8400 (Berthelot)
$CaCO_3$	5738	— 2084
$SrCO_3$	6216	230
$BaCO_3$	7405	1348

Es lassen sich aber folgende Gründe für diese Abweichungen anführen:

Für das Calciumoxalat zunächst sei bemerkt, dass das von mir untersuchte Salz die Zusammensetzung $CaC_2O_4 2aq$ hatte. Bei der thermochemischen Bestimmung von q wurden Lösungen verwendet, die 1 Äq. in 4 l enthielten. Aus solchen verdünnten Lösungen fällt aber bekanntlich ein Gemenge von $CaC_2O_4 2aq$ und $CaC_2O_4 3aq$ aus. Die thermochemischen Daten sind also mit einer anderen Substanz gewonnen, als von mir benutzt wurden.

Was die Karbonate betrifft, wird hier eine hydrolytische Spaltung in $M(OH)_2$ und H_2CO_3 anzunehmen sein. In der That hat Shields[1]) gezeigt, dass solche stattfindet; für Na_2CO_3 in $^1/_{10}$-Normallösung fand er bei 24—25° eine hydrolytische Spaltung zum Betrage von 3·17 %. Auch konstatierte er, dass die Grösse dieser Spaltung ungefähr im Verhältnis steht mit der Wurzel aus der Konzentration, also proportional ist mit der Wurzel aus v. Bei den Verdünnungen der hier behandelten Lösungen wird man also eine völlig hydrolytische Spaltung anzunehmen haben. Dies hat aber hat zur Folge, dass in der Gleichung (2) i grösser wird, wodurch auch q einen grösseren Wert erhält. Das Leitungsvermögen der Salzlösung wird dann auch grösser sein, als ohne die genannte Spaltung; die Anzahl der Ionen ist ja dadurch vergrössert. Dadurch würden also auch die Werte für v kleiner sein und die Löslichkeit in Wirklichkeit geringer als die hier gefundene.

Es wurden aber noch drei andere Möglichkeiten untersucht zur Erklärung der obengenannten Differenzen.

1. Die Zunahme von μ_∞ pro Grad konnte einen abnormalen Wert haben.

2. Der Wert von q würde, ebenso wie bei Gips, im untersuchten Temperaturintervall nicht konstant sein können.

3. Bei den Verdünnungen der gesättigten Lösungen der Karbonate würde noch keine völlige Ionenspaltung eintreten können. An sich selbst

[1]) Phil. mag. 1893, S. 365.

genommen, würde dies auf den Wert von q keinen Einfluss haben, da in Gleichung (2) nur das Verhältnis der Werte von v vorkommt $\left(lc_2 - lc_1 = l\frac{c_2}{c_1}\right)$, und eine nicht völlige Ionenspaltung nur zur Folge haben würde, dass beide Werte von v in derselben Proportion zu gross gefunden wurden; wenn nämlich die Anzahl in Ionen gespalteter Moleküle nicht merklich mit der Temperatur sich ändert, wie dies bei vielen Salzen der Fall zu sein scheint. Indes die Möglichkeit war gegeben, dass dies hier wohl stattfand. Es wurden daher mit der Lösung von Calciumkarbonat noch folgende Versuche angestellt:

ad 1. Aus einer bei 11° gesättigten Lösung von $CaCO_3$ wurde vorsichtig ein Teil genommen, ohne feste Teilchen des Salzes mitzuführen. Hiervon wurde μ bestimmt bei 12·5° und bei 29·2°. Da zur Berechnung von μ die Kenntnis von v notwendig ist, wurde durch Interpolation aus obigen Werten $v = 4200$ bei 11° genommen. Es ergab sich, dass die Änderung von μ pro Grad Celsius 2·0 beträgt. Dieser Wert ist auch für $BaCO_3$ und $SrCO_3$ benutzt.

ad 2. Die Werte von v wurden noch für zwei Temperaturen bestimmt, liegend zwischen 8·7° und 23·8°, nämlich bei 13·5° und bei 17·8°. Es ergab sich:

$$v_{13.5} = 4568; \qquad v_{17.8} = 4425.$$

Es wurden nun q berechnet für die verschiedenen Intervalle und dabei erhalten:

$q = 5738$ für das Temperaturintervall von 8·7°—13·5°
$q = 2449$ „ „ „ „ 13·5°—17,8°
$q = 5776$ „ „ „ „ 17·8°—23·8°.

In der That ist q also zwischen 8·7° bis 23·8° nicht konstant.

ad 3. Von einer bei 12·5° gesättigten Lösung von $CaCO_3$ wurden zweimal 4·0 ccm gefügt bei 34·26 g Wasser, und bei den also erhaltenen Verdünnungen $9{\cdot}56 \times v$ und $5{\cdot}28 \times v$ wurde v bestimmt. Als Mittel der zwei Werte, welche wenig differierten, wurde gefunden

$$v_{12.5} = 4306.$$

Da bei 13·5° gefunden wurde $v_{13{\cdot}5} = 4568$, ist also eine völlige Ionenspaltung zwar nicht erreicht, aber diese ist doch, bis auf einige Prozente, vollständig.

Groningen, Mai 1893.

Referate.

1. Die Bedingungen der Bildung und Zersetzung der salpetrigen Säure von H. V. Veley (Chem. N. **66**, 175, 189, 200, 215, 225. 1892). Der Verfasser fasst die Ergebnisse seiner ausgedehnten und sorgfältigen Arbeit folgendermassen zusammen.

Die Bildung von Stickstoffhyperoxyd in Salpetersäure, durch welche diese die wohlbekannte gelbe Färbung erhält, findet bei konzentrierterer Säure schon bei 30° statt, und bei der weniger konzentrierten von 100° bis 150°, selbst wenn die Säure nicht besonders dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Die Reaktion zwischen Stickoxyd und Salpetersäure kann als umkehrbar angesehen werden gemäss der Formel

$$2\,NO + HNO^3 + H^2O \rightleftarrows 3\,HNO^2,$$

vorausgesetzt, dass die Säure hinlänglich verdünnt und die Temperatur hinlänglich niedrig ist. Unter diesen Bedingungen stellt sich das Gleichgewicht zwischen Salpetersäure und salpetriger Säure her, wenn das Verhältnis der ersten zur zweiten rund 9 : 1 ist. Je nach den Bedingungen des Versuches schwankt dies Verhältnis etwas. Bei Anwendung konzentrierterer Säuren und höherer Temperatur treten kompliziertere Erscheinungen und tiefergehende Zersetzungen ein.

Die Zersetzung der Lösungen, welche gleichzeitig salpetrige und Salpetersäure enthalten, wurde gleichfalls untersucht; die Umwandlungsgeschwindigkeit ergab sich proportional der Menge der sich umwandelnden salpetrigen Säure. Die Kurve, welche den Betrag der chemischen Zersetzung als Funktion der vorhandenen Menge darstellt, ergab sich als hyperbolisch, gemäss dem Gesetz

$$\frac{dC}{dT} = -\frac{C^2}{M}.$$

Dasselbe gilt unabhängig von der Herstellungsweise der Salpetrigsäurelösung. Die Übereinstimmung ist innerhalb der Versuchsfehler vorhanden. Die Geschwindigkeit hängt vom Verhältnis zwischen salpetriger und Salpetersäure ab und ist um so grösser, je mehr von der ersteren im Verhältnis zur letzteren vorhanden ist.

Im Falle der Lösungen aus Stickoxyd und Salpetersäure, wo sich Lösungen von gleicher Konzentration leichter herstellen liessen, ergab sich, dass die Geschwindigkeit in geometrischer Reihe wächst, wenn die Temperatur in arithmetischer zunimmt, gemäss der Gleichung

$$v_t = v_1\, k^{(t-t_1)},$$

wo $k = 0{\cdot}0158$ ist.

Obwohl salpetrig-salpetersaure Lösungen bezüglich der Verminderung der Menge salpetriger Säure sich gleich verhalten, so zeigen sie doch in anderer Beziehung Verschiedenheiten, wie in ihrer Einwirkung auf Metalle und Gasentwickelung. *W. O.*

2. Die Explosionsgeschwindigkeit in Gasen von H. B. Dixon (Baker-Vorlesung, Phil. Trans. **184**, A, 97—188. 1893). Der Druck hat (entgegen Berthelots Angabe) einen Einfluss auf die Geschwindigkeit; sie betrug für Knallgas

Druck	Geschwindigkeit
20 cm	2627 m
30 „	2705 „
50 „	2775 „
70 „	2821 „
110 „	2856 „
150 „	2872 „

Ähnlich waren die Verhältnisse für $H^2 + N^2O$, $CH^4 + 2O^2$, $2CH^4 + 3O^2$, $C^2N^2 + O^2$. Die Temperatur hat gleichfalls einen Einfluss; Knallgas gab 2821 bei 10°, 2790 bei 100°. Auch andere Gasmischungen zeigen den gleichen Effekt der Temperaturerhöhung.

Die Gegenwart von Wasserdampf beschleunigt die Welle in $2CO + O^2$, bis der Gehalt von Dampf 5·6 % beträgt; darüber hinaus wirkt dieser als Verdünnungsmittel und verlangsamt.

Aus Versuchen über den Einfluss von Verdünnungsmitteln ergiebt sich, dass der Kohlenstoff zunächst zu Oxyd verbrennt, und erst in einer zweiten Reaktion zu Dioxyd.

Für die Geschwindigkeit hat Berthelot die Formel $\theta = 29{\cdot}354\sqrt{\frac{T}{d}}$ nach der kinetischen Theorie gegeben, wo d die Dichte der Verbrennungsprodukte (Luft = 1) ist. Ein ausgedehnter Vergleich ergiebt, dass die Formel nur eine ziemlich rohe Annäherung giebt; namentlich sind bedeutend (bis 14 %) grössere Geschwindigkeiten beobachtet worden, die theoretisch nicht möglich sein sollten.

Der Verf. führt die Laplacesche Korrektion in die Formel ein, indem er adiabatische Kompression ansetzt. Dadurch stimmen viele Messungen besser mit der Rechnung, doch finden auch Abweichungen statt, die indessen nach der Minus-Seite liegen und sich eher erklären lassen.

Auch $H^2 + Cl^2$ giebt eine Geschwindigkeit, die bedeutend grösser ist, als die nach Berthelots Formel berechnete, nämlich 1729 statt 1571 m. Die Schallgeschwindigkeit ist 1805 oder 1830, je nach den benutzten Daten, also grösser als die beobachtete Explosionsgeschwindigkeit. Zusatz von Wasserstoff vergrössert die Geschwindigkeit. *W. O.*

---

3. Über die Dissociation der Elektrolyte in Lösung nach kolorimetrischen Bestimmungen von H. M. Vernon (Ch. N. **66**, 104, 114, 141, 152. 1892). Mittels eines ziemlich primitiven Kolorimeters hat der Verf. eine ausserordentlich grosse Zahl von Versuchen angestellt, aus denen er folgende Schlüsse zieht:

Fast alle Lösungen der fünfunddreissig untersuchten gefärbten Salze zeigen bei der Verdünnung eine Schwächung der Farbe, welche aller Wahrscheinlichkeit nach auf Dissociation beruht. Chromsalze zeigten Unregelmässigkeiten, bei Permanganaten war der Einfluss der Verdünnung kaum merklich. Ferrisalze gaben die grösste Änderung. Beim Erwärmen erfolgt fast ausnahmelos eine Verstärkung der Farbe. Im ganzen meint der Verf. einerseits das Eintreten von Dissociation, andererseits die Bildung von Hydraten für die Erklärung der Erscheinungen in Anspruch nehmen zu sollen. *W. O.*

---

4. Über ein exakteres Verfahren bei der Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigungen von E. H. Loomis (Ber. 1893, 797—801). Die Verbesserung besteht wesentlich in der Anwendung eines Bades, welches nur 0°3 unter dem Gefrierpunkt der Lösung gehalten wird, während der Ablesung der Temperatur. Mitgeteilt sind Tabellen von 0·2 bis 0·01-normal für Kochsalz, Zucker, Magnesiumsulfat, Alkohol, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Harnstoff. *W. O.*

---

5. Ein neues Verfahren zur Messung des bei Gasexplosionen entwickelten Druckes von B. Lean (Chem. Nachr. **66**, 101—102. 1892). An die Bleiröhre, welche die explodierende Gasmischung enthält, wird eine geschlossene Glasröhre durch Vermittelung eines stählernen Hahnes gesetzt; die Glasröhre ist mit Luft oder Wasserstoff gefüllt, und einen Augenblick vor der Explosion wird der Stahlhahn geöffnet. Entsprechend dem Druck in der Bleiröhre wird der Wasserstoff zusammengedrückt (und zwar adiabatisch), und die Flamme dringt in die Glasröhre. Die Weite, bis zu der sie eintritt, wird photographisch festgestellt.

Versuche ergaben die Grenze des Bildes bei der Anwendung von Wasserstoff als Manometergas nicht so gut, wie bei Luft. Der von Knallgas entwickelte Druck wurde auf 20·7 Atm. bestimmt, unabhängig von der Länge der Röhre und der Verwendung von Luft und Wasserstoff. Der Druck ist etwa zweimal so hoch, als ihn frühere Experimentatoren geschätzt haben.

Die Idee zu diesem Verfahren rührt von H. Dixon her. *W. O.*

---

6. Über die Reaktion der Ferrisalze mit Sulfocyanaten von H. M. Vernon (Ch. Nachr. **66**, 177, 191, 202, 214. 1892). Die allgemeinen Ergebnisse sind:

„Lösungen von Ferrisulfocyanat werden durch Verdünnung sehr beeinflusst, was von der Dissociation des Salzes herrührt. Lösungen mit grossem Überschuss an Ferrisalz oder Sulfocyanat sind am beständigsten, am wenigsten die, welche gleiche Äquivalente beider enthalten. Bei der Verdünnung einer solchen Lösung von 40 auf 640 l wird die Farbwirkung um 94 Proz. vermindert.

Die Menge des Ferrisulfocyanats, welche in Lösungen mit Überschuss von Ferrisalz enthalten ist, nimmt bei der Verdünnung nach dem Gesetz der Massenwirkung ab. Lösungen mit Überschuss von Sulfocyanat verhalten sich abweichend.

Bei der Bestimmung der Farbwirkung des Ferrichlorids, -nitrats, -sulfats, -tartrats, -citrats und acetats mit Kalium-, Ammonium-, Natrium-, Lithium-, Calcium- und Baryumsulfocyanat ergab sich, dass die Menge des gebildeten Ferrisulfocyanats dem Produkt zweier Konstanten proportional war, von denen eine von der Natur des Ferrisalzes, die andere von der Basis des Sulfocyanats abhängt. Die Farbkonstanten für die Säuren zeigen eine grosse Annäherung an ihre relativen Affinitäten; bei den Basen ist eine solche Beziehung nicht vorhanden.

Lösungen von Sulfocyanaten und den Ferrisalzen einbasischer Säuren färben sich bedeutend stärker beim Erwärmen, während die Ferrisalze mehrbasischer Säuren sich erheblich entfärben."

Der Verf. hat seine Ergebnisse noch unter den älteren Gesichtspunkten betrachtet, nach welchen die Salze als solche in Lösung existieren. Bei der Übersetzung seiner Beobachtung ins „Ionische" wird sich die Auffassung der Erscheinungen vielfach anders zu gestalten haben. *W. O.*

---

7. Unpolarisierbare elektrolytische Zellen unter dem Einflusse der Centrifugalkraft von Th. Des Coudres (Wied. Ann. **49**, 284—294. 1893). Im wesentlichen handelt es sich um die in zweckmässigerer Form angestellte Wiederholung eines Versuches, durch den Colley seiner Zeit (Wied. Ann. **17**, 56. 1882) nachgewiesen hat, dass bei ungleichförmiger Bewegung eines Elektrolyten die Trägheit der Ionen Anlass zu messbaren elektromotorischen Kräften giebt.

Ein mit Jodkadmiumlösung beschicktes Glasrohr trug an seinen passend nach unten umgebogenen Enden eingeschmolzene Platindrähte, die mit etwas flüssigem Kadmiumamalgam als Elektrodenmetall überschichtet waren, und wurde auf der Scheibe einer Centrifugalmaschine radial befestigt. Die Poldrähte liefen isoliert durch die Axe der Centrifugalmaschine und tauchten in konzentrische Quecksilbernäpfchen, die ihrerseits mit einem empfindlichen Spiegelgalvanometer verbunden waren. r_1 und r_2 seien die Abstände der beiden Elektroden 1 und 2 von der Drehungsaxe (und zwar $r_2 > r_1$); die Scheibe mache in der Sekunde m Umdrehungen. Denken wir uns die Elektrizitätsmenge + Eins in der Richtung von 1 nach 2 durch die Zelle geschickt, so werden damit $(1-n) \cdot q$. Kat g des Kations im Sinne der Centrifugalkraft $n \cdot q$. An g des Anions der Centrifugalkraft entgegen von einer Elektrode zur andern transportiert, wenn n die Hittorffsche Überführungszahl des Anions ist, q die mit der elektrodynamischen cm-g-sec-El.-einheit wandernde Wasserstoffmenge und Kat und An die auf $H = 1$ bezogenen Äquivalentgewichte von Kation und Anion. Die Summe der hierbei gegen die Centrifugalkraft geleisteten Arbeiten beträgt $\mathfrak{A} = 2q\pi^2(r_2^2 - r_1^2)\{(1-n)\,\mathrm{Kat} - n\,\mathrm{An}\}m^2$ Erg. Es muss demgemäss zwischen den Elektroden 1 und 2 eine Potentialdifferenz π bestehen von solchem Betrage, dass die elektrische Arbeit π . 1 gleich der mechanischen Arbeit $\mathfrak{A}$ wird, d. h.

$$\pi = 1q\pi^2(r_2^2 - r_1^2)\{(1-n) \cdot \mathrm{Kat} - n\,\mathrm{An}\}m^2 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{Volt},$$

wo 10^{-8} das Verhältnis des Volt zur cm-g-sec-Einheit der elektromotorischen Kraft ist. Wurden die elektrolytischen Zellen mittelst Papp- und Watteumhüllung vor Erwärmung durch die Luftreibung geschützt, dann stimmten die beobachteten elektromotorischen Kräfte (sie betrugen bis 155 Mikrovolt hinauf), so gut mit den nach der Formel berechneten, dass Verf. nicht für ausgeschlossen hält, die Ionencentrifuge könne unter gewissen Umständen ein Mittel zur Bestimmung von Überführungszahlen werden.

Weiter wird ausgeführt, dass nach genügend lange andauernder Rotation einer elektrolytischen Zelle noch andere elektromotorische Kräfte auftreten müssen. Dies sind „indirekte" Wirkungen der Centrifugalkraft, insofern sie von den Konzentrationsverschiedenheiten herrühren, welche sich bei längerer Rotationsdauer in der Lösung ausbilden werden. Für sehr verdünnte Lösungen lassen sich die mitgeteilten Formeln vielleicht einfacher direkt aus den Nernstschen Grundannahmen über die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen ableiten. Nernst selbst hat wiederholt (z. B. Diese Zeitschr. **2**, 637. 1888; **4**, 130. 1889) darauf hingewiesen, dass es ein leichtes sei, auf seinen Fundamentalprinzipien fussend die in einem rotierenden Elektrolyten auftretenden elektrostatischen Ladungen zu berechnen. *Des Coudres.*

Bücherschau.

Handbuch der anorganischen Chemie, herausgeg. von Dr. O. Dammer. Bd. III, XII u. 965 Seiten. Stuttgart, F. Enke 1893. Preis: M. 25.—.

Bei Gelegenheit der Anzeige des ersten Bandes (**10**, 774) ist über den Plan und Charakter des Werkes berichtet worden. Der vorliegende dritte Band (der zweite ist unter der Presse) behandelt die „seltenen Erden", Bor, Aluminium nebst den Verwandten, ferner die Metalle der Eisengruppe, Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran, Vanadium, Tantal, Niab, Gold und die Platinmetalle.

Über die wesentlichsten Eigenschaften eines solchen Nachschlagewerkes: Genauigkeit und Vollständigkeit lässt sich auf Grund einer einmaligen Durchsicht naturgemäss nicht urteilen; doch ergaben einige Stichproben günstige Resultate, so dass die Erwartung ausgesprochen werden darf, dass das Buch dem thatsächlich vorhandenen Bedürfnis wohl entsprechen wird. *W. O.*

Lecture-Notes on Theoretical Chemistry by Ferdinand G. Wiechmann. XIV and 225 p. New-York, J. Wiley & Sons 1893.

In sehr praktischer und wissenschaftlich durchaus anzuerkennender Weise hat der Verf. sich bemüht, dem Anfänger in der Chemie das Eindringen in die höheren Gebiete der Wissenschaft zu erleichtern. Das vorliegende Buch enthält nach einer Einleitung zunächst die Beschreibung der Methoden zur Bestimmung spezifischer Gewichte bei festen Körpern, Flüssigkeiten und Gasen nebst Rechenbeispielen, sodann ein historisches Kapitel über chemische Namen und Zeichen, nebst den von amerikanischen Chemikern für das Schreiben und Aussprechen der Namen festgestellten Regeln, ferner Kapitel über Atomgewicht, Valenz, chemische Formeln und Molekulargewichte, Molekularvolum u. dergl., chemische Gleichungen, Gasgesetze, das periodische Gesetz, die Theorie der Lösungen, chemische Verwandtschaft, Thermo-, Elektro- und Photochemie. Eine recht vollständige Bibliographie der auf allgemeine Chemie bezüglichen Werke macht den Beschluss.

Der Verfasser hat, offenbar wesentlich durch die praktischen Unterrichtsbedürfnisse geleitet und ohne sich viel Sorge um die systematische Anordnung seines Materials zu machen, dasjenige zusammengestellt, was auch der „gewöhnliche" Chemiker notwendig von physikalischer Chemie wissen muss, und von diesem Standpunkt aus wird man dem Buch das Lob nicht versagen können, dass es recht wohl gelungen ist. Einzelne Formeln, z. B. die über die Dampfdichte hätten allerdings viel einfacher gegeben werden können, und ebenso lässt sich die Anleitung zur Aufstellung chemischer Gleichungen kürzer und daher praktischer gestalten. Sachliche Unrichtigkeiten sind dem Ref. dagegen nicht aufgefallen.

W. O.

Studien mit dem Beckmannschen Siedeapparat.

Von

C. Schall.

(Mit 5 Textfiguren.)

Wechsel des Molekulargewichts mit dem Lösungsmittel bei den Karbodiimiden.

Durch Entschwefelung des Sulfokarbanilids $S{=}C(NH.C_6H_5)_2$ entsteht nach W. Weith [1]) Karbodiphenylimid $C{\equiv}(NC_6H_5)_2$. Die Erscheinungen, welche bei der Darstellung des letzteren Körpers beobachtet werden, hat man immer, als durch Polymerisation bedingt, angesehen. Eine eingehendere Untersuchung, die ich gemeinschaftlich mit Herrn Dr. S. Paschkowetzky vornahm, welche sich auch auf das homologe Karbodi-*p*-tolylimid erstreckte, liess die obenerwähnte Auffassung zweifelhaft erscheinen [2]).

Zufolge weiterer Studien muss ich augenblicklich das Karbodiphenylimid als in drei Modifikationen auftretend betrachten, die ich der Kürze halber als α-, β- und γ-Karbodiphenylimid bezeichne. Das Tolylhomologe tritt gleichfalls als α- und β-Verbindung auf.

Es handelte sich zunächst um Molekulargewichtsbestimmungen aller dieser Modifikationen. Dabei stiess ich auf erhebliche Schwierigkeiten, deren Beseitigung als Beitrag zur Praxis der Ermittlungsverfahren in Lösung, speziell der Beckmannschen Siedemethode angesehen werden darf.

Um mich zu überzeugen, dass das gewählte Lösungsmittel auf die bekanntlich sehr reaktionsfähigen Karbodiimide nicht umlagernd oder umsetzend einwirke, dunstete ich, nach Ausführung der Bestimmung, die Flüssigkeit möglichst rasch auf gelinde erwärmtem Wasserbad ein. Bei Naphtalin ging dies nicht an. Abblasen mit Wasserdampf war seiner umsetzenden Wirkung halber ausgeschlossen, Absublimation im luftverdünnten Raum erwies sich, da die Temperatur bei der γ-Modifikation nicht über 80° steigen durfte, als unthunlich.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **7**, 1306.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 2880.

Dagegen liess sich aus Benzol, Äther, Aceton, Essigsäureäthylester die aufgenommene Substanz unverändert wiedergewinnen und zwar durch Stehen im Exsikkator nach der Eindunstung, nur zuweilen mit unerheblich gesunkenem Schmelzpunkt. Denn es werden die Diimide fast immer amorph zurückgewonnen, indem kleine Anteile des Lösungsmittels mit grosser Zähigkeit festgehalten werden (was bei der sehr additionsfähigen Natur dieser Körper, ihrer zwei Doppelbindungen halber, erklärlich scheint). Eine wesentliche Beeinflussung der Molekular-Gewichts-Bestimmung dadurch, dass bei Aufnahme der Diimide in der Flüssigkeit Anziehung von deren Molekeln stattfinde, erscheint wohl ausgeschlossen (siehe auch W. Nernst, diese Zeitschr. **11,** 346).

Bei Ermittlung der Siedetemperaturzunahme erwies sich andauerndes Kochen als notwendig, um die Maximalerhöhung zu erlangen. Selbst wenn die Lösung rasch genug stattfand, also im günstigten Fall, währte es doch durchschnittlich 45 Minuten und oft weit länger, ehe das Thermometer den nur vom Barometerstand beeinflussten Wärmegrad zeigte. Es machte den Eindruck, als finde ein langsamer Zerfall anfänglich vorhandener, oder erst gebildeter, komplexerer Molekeln statt.

Um daher den Einfluss des Luftdrucks zu eliminieren, arbeitete ich anfangs mit zwei Beckmannschen Apparaten (einem mit Kupfer und einem mit Glasmantel versehenen), wie es der genannte Autor auch gethan. Allein die Empfindlichkeit derselben gegenüber den Schwankungen des atmosphärischen Drucks erwies sich als zeitlich verschieden.

Es wurde daher ein mit Thermometer und Spiegelablesung versehenes Hebebarometer neben das mit Glasmantel versehene Siedegefäss gestellt und konnte ich die ganz befriedigende Übereinstimmung zwischen letzterem und dem sofort der Druckänderung folgenden Barometer weit bequemer feststellen, als durch einen zweiten, träger auf letztere reagierenden Apparat. Dieser Ausspruch gilt jedoch nur für sehr rasch wechselnde, atmosphärische Pression, wie sie in den trüben Tagen des Februar herrschte. Da nur auf 0·1 mm Quecksilber abgelesen wurde, so ist in folgendem, gemäss den Spannkraftstabellen, die Erniedrigung mit Barometerkorrektion auf höchstens $\pm 0{\cdot}0015 - 0{\cdot}002^{0}$ [1]) ungenau angegeben, wonach der Fehler im Molekular-Gewicht leicht zu übersehen.

Konstanten Gasdruck[2]) erreichte ich durch Anwendung eines auf

[1]) Diese Korrektur ist bei weniger rasch wechselndem, atmosphärischem Druck vermittelst zweier Siedeapparate kontrolliert worden.

[2]) Derselbe erwies sich wegen des notwendigen, langen Siedens als unentbehrlich.

bestimmten Gaskonsum (80 l pro Stunde) geaichten Gasregulators (Patent Lux), welcher hinter dem Gashahn in die Leitung eingeschaltet war[1]). Während die zum Siedeapparat führende durch Quetschhahnverstellung gerade das von ersterem benötigte Gasquantum lieferte, führte ein sich abzweigender Schlauch den Überschuss zu einem angezündeten Bunsenbrenner, an dem man noch dazu sehr gut erkennen konnte, ob das Regulatorventil richtig spielte.

Die Kühlrohrschlangen des Siedegefässes und Dampfmantels waren mit Natronkalkröhren versehen, und ermittelte ich durch Wägung den Verdünstungsverlust pro Zeiteinheit, wonach der Prozentgehalt der Lösung korrigiert angegeben ist.

Unter all den erwähnten Vorsichtsmassregeln wurde schliesslich das Mol.-Gew. von Naphtalin in Aceton ermittelt, indem ich geflissentlich die Siedeerhöhung vor und nach einstündigem Kochen ablas. Korrektur pro ± 1 mm Quecksilber (x mm $= \Delta B$) $= \mp 0{\cdot}0372^0$ angesetzt. Konst. $= 16{\cdot}7$.

Proz.-Gehalt	Zeit	ΔB	Erhöh. gef.	korr.	Mol.-Gew. gef.	ber.
0·977	$11^h\,40' - 11^h\,53'$	0 mm	0·122		134	
	12 0 — 12 30	0·2 „	0·137	0·130	126	128
	12 30 — 12 55	0·4 „	0·145	0·130	126	

Schliesslich sei noch bemerkt, dass die Substanz in Fläschchen von der Form (Fig. 1) eingeführt ward, welche in der seitlich zum Kühlrohr führenden Ableitung des Siedegefässes sitzen blieben und bei geschicktem Einwerfen ihren Inhalt so gut wie vollständig in die kochende Flüssigkeit entleerten[2]). Die spröden, durch Pulvern elektrisch werdenden, schwer zu zerkleinernden Substanzen liessen sich nicht gut in Pastillenform pressen. Die Anzahl der Konzentrationen musste deshalb eine beschränkte bleiben.

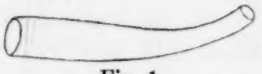


Fig. 1.

α-Karbodiphenylimid.

Ist in frisch bereiteter, benzolischer, entschwefelter Sulfokarbanilidlösung enthalten, da dieselbe Blausäure bei Zimmerwärme addiert, wobei ein gut krystallisierendes Hydrocyankarbodiphenylimid entsteht.

[1]) E. Beckmann scheint auf bestimmten Gaskonsum geaichte Regulatoren für nicht verwendbar zu halten, was ohne genannte Hilfsvorrichtung jedenfalls stimmt. Letztere erfüllte vollständig ihren Zweck (E. Beckmann, Diese Zeitschr. 4, 546).

[2]) Den Rest spülten die aufsteigenden und sich kondensierenden Dämpfe in die Lösung.

Unter gleichen Bedingungen verbinden sich β- und γ-Karbodiphenylimid nicht mit Cyanwasserstoff. Ich habe dasselbe noch nicht frei von schwefelhaltigen Substanzen erlangen können. Es scheint flüssig und von den drei Modifikationen die reaktionsfähigste zu sein. Auch wandelt es sich beim Stehen rasch in γ- und β-Verbindung um. Daher kommt ihm wohl sehr wahrscheinlich das kleinstmögliche Mol.-Gew. 194 zu.

β-Karbodiphenylimid F. P. 158 — 160°.

Das unter vermindertem Druck destillierte, entschwefelte Sulfokarbanilid giebt eine schwefelfreie Fraktion von der Zusammensetzung des Karbodiphenylimids, welche bei Stehen in Benzol oder Behandlung mit Äther (wasserfreie) diese Modifikation liefert (s. auch C. Schall und S. Paschkowetzky l. c.). Entsteht auch aus γ-Karbodiphenylimid, wenn letzteres langsam über seine Verflüssigungstemperatur erwärmt wird, ist wenig löslich in absolutem, heissem Alkohol und umkrystallisierbar. Schwer ganz vollständig von Karbanilid zu befreien.

In kaltem Eisessig gelöst giebt es keine Erniedrigung des Erstarrungspunktes. Ich gedenke dieses Verhalten noch eingehender zu untersuchen.

In Benzol[1]) gelang es mir Werte für eine Konzentration zu ermitteln, welche zwischen dem einfachen und doppelten Mol.-Gew. lagen, d. h. die Zahl 294 ergaben. Als erneute Substanzmengen eingeführt wurden, trat vor dem Gefrieren Trübung ein.

In Naphtalin fand ich im Verein mit Paschkowetzky (l. c.) die Werte 233, 248, 228, 254, welche wir auf die einfache Molekulargrösse plus einen sehr kleinen Karbanilidgehalt deuteten (nicht abspaltbar in Lösung).

Eine Reihe von Dampfdichten unter Atmosphären- und vermindertem Druck, in trockner Luft und von Feuchtigkeit befreitem Stickstoff ausgeführt, wiesen alle gleichfalls auf den kleinsten Molekularwert 194 hin.

In siedendem Benzol[2]) ergaben sich etwas höhere Werte.

Die Bestimmung wurde zweimal mit nur je einer Konzentration ausgeführt, um der Löslichkeitsgrenze nicht zu nahe zu kommen.

In kochendem Aceton aber finden sich, wie nach Beckmann und dem Resultat in benzolischer Lösung zu erwarten, nur einfache Molekeln vor, sobald die Konzentration ansteigt.

[1]) Konstante rund = 50 angesetzt, für Naphtalin = 70.

[2]) „ nach Beckmann = 26·7 angesetzt, Korrektur pro mm Barom. Std. = $\pm$ 0·0447°.

	Proz.-Geh.	ΔB	Erhöh. gef.	korr.	Mol.-Gew. gef.	ber.
Benzol (I)	0·818	0·9	0·0455	0·0856	255	
(II)	0·931	0	0·092		270	194
Aceton	0·95	0	0·058		256	
„	1·94	0	0·150		216[1])	

β-Karbodiphenylimid giebt also in keiner Lösung das doppelte Molekulargewicht, besitzt im Dampfzustand, in Aceton, Naphtalin den einfachen, in Benzol einen etwas höheren Molekularwert. (S. die beigegebene Zeichnung.)

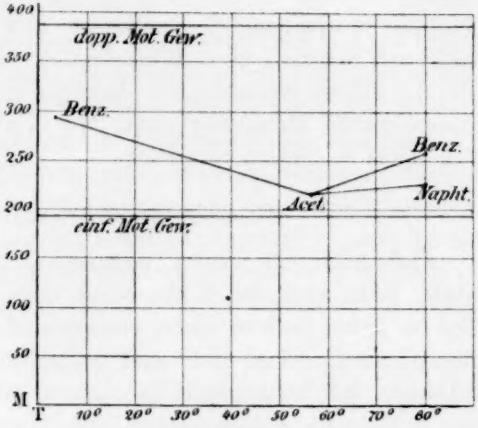


Fig. 2.

γ-Karbodiphenylimid F. P. 96—99°.

Entsteht aus geschmolzenem β-Karbodiphenylimid bei rascher Abkühlung, ist amorph und verhältnismässig leicht löslich in absolutem Alkohol.

In Benzol fand ich durch Gefrierpunktserniedrigung für die beiden Prozentgehalte 0·93 und 1·81 die Molekulargewichte 465 und 471. Aber schon siedendes Benzol vermag aufzuspalten, ebenso Aceton.

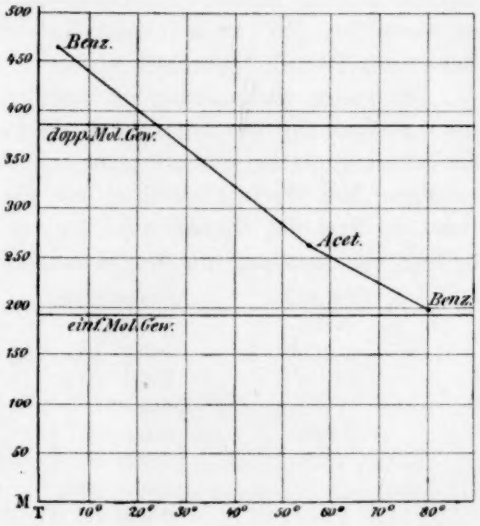


Fig. 3.

[1]) Mit zunehmender Konzentration nimmt hier das Mol.-Gewicht ab, ähnlich wie bei Bernsteinsäure und Weinsäure in siedendem Alkohol (E. Beckmann, Diese Zeitschr. 6, 452).

	Proz.-Geh.	ΔB	Erhöh. gef.	korr.	Mol.-Gew. gef.	ber.
Benzol (I)	0·787	0	0·082		256	
	1·646	1·2	0·147	0·201	213	194
„ (II)	0·946	0	0·122		207	
	1·778	0	0·241		197	
Aceton	0·894	0	0·057		262	

Bei Bestimmung (I) war ausser dem Barometer noch ein zweiter, nicht mit Substanz beschickter Apparat aufgestellt. Die mittelst diesem für die höhere Konzentration korrigierte Erhöhung betrug 0·196, das entsprechende Molekulargewicht 224. Unter No. II erfolgte Einwerfung des Imids in glatten Stückchen.

Karbodiphenylimiddestillat[1]).

Ich habe ein solches untersucht, welches bei Übergiessung mit absol. Äther etwa die Hälfte seines Gewichts an β-Modifikation lieferte. Das in Äther Gelöste bildet ein Gemisch schwer trennbarer Modifikationen, aus welchem sich noch β-Karbodiphenylimid beim Stehen abscheidet. Ich habe sowohl mit dem Destillat, wie dem erwähnten Gemisch Mol.-Gew.-Bestimmungen ausgeführt.

In Benzol ergab die Gefrierpunktserniedrigung des ersteren bei den Prozentgehalten 0·484 und 0·998 die Mol.-Werte 479 und 490. Eine ähnliche Zahl ist, gütiger Privatmitteilung zufolge, von Herrn E. v. Miller an einem bei 153° schmelzenden Karbodiphenylimid, ebenfalls in erstarrendem Benzol, beobachtet worden.

Die weiter, nach Lösung des Destillats in Naphtalin, vorgenommene erste Bestimmung des Erstarrungspunktes lieferte eine weit kleinere Erniedrigung als die darauffolgenden, und zwar verhielten sich die zugehörigen Mol.-Werte angenähert wie das doppelte und einfache Mol.-Gew., so dass der Schluss nahe lag, es erfolge, kurze Zeit nach der Lösung, eine Spaltung von Doppelmolekeln.

Proz.-Geh.	Erniedrigung		Mol.-Gew.: gef.
0·833	0·163 (I)		358
	0·229 (II)		255
	0·234 (III)		249
	0·240 (IV)		243
1·643	0·422 (I)	0·4175	275
	0·413 (II)		
	0·464 (III)		248
	0·494 (IV)	0·491	234
	0·489 (V)		
	0·490 (VI)		

[1]) Siehe β-Karbodiphenylimid S. 148.

Setzt man die erste Konzentration $= c$, die zweite $= c'$ und nimmt an, dass bis zur Fertigstellung der ersten Beobachtung des Erstarrungspunktes für c' die diesem entsprechenden, gelösten Molekeln das Mol.-Gew. 360 besitzen, die c angehörigen aber schon auf 194 heruntergegangen, so würde für c', erste Beobachtung $M = \frac{[194c + 360(c' - c)]}{c'}$ $c' = 276$, sein, was mit der thatsächlich gefundenen Zahl 275 gut übereinstimmt. Offenbar ist hier der der Temperatur des Naphtalins zugehörige, osmotische Dissociationsdruck noch nicht erreicht und handelt es sich um den verzögerten Eintritt von Gleichgewichtszuständen.

Ich bestimmte ferner die Molekulargrösse in siedendem Benzol, Aceton und Essigsäureäthylester. In ersterem ist die Lösung eine verhältnismässig sehr langsame, in letzteren beiden eine bedeutend raschere. Konstante für Essigester 26·1, Korrektion für 1 mm Barometer-Stand $= \pm 0{\cdot}0444°$.

	Proz.-Geh.	ΔB	Erhöh. gef.	korr.	Mol.-Gew. gef.	ber.
Benzol	0·966	— 0·1	0·095	0·100	263	
	1·936	— 0·3	0·180	0·193	267	
Aceton	0·956	0	0·051		371	194
	1·936	— 0·4	0·114	0·129	296	
Essigester	0·932	0	0·120		202	
	1·865	— 0·1	0·220	0.224	218	

Die vermittelst Aceton gefundenen Werte, welche hoch gegenüber denen des Benzols erscheinen, können in der niedrigen Siedetemperatur jenes Lösungsmittels begründet sein. In Bezug auf die eben genannten Flüssigkeiten verhalten sich β- und γ-Karbodiphenylimid anders. Offenbar hat man es mit Molekelaggregaten jener beiden im Destillat enthaltenen Modifikationen zu thun, welche erst bei Anwendung von Essigester gespalten werden. Nach Verdunstung des letzteren scheiden sich, wohl aus letzterem Grunde, Krystalle von β-Karbodiphenylimid neben einem amorphen Gemisch ab, indem die Zerlegung, auch nach Abkühlung, noch eine Zeitlang bestehen bleibt.

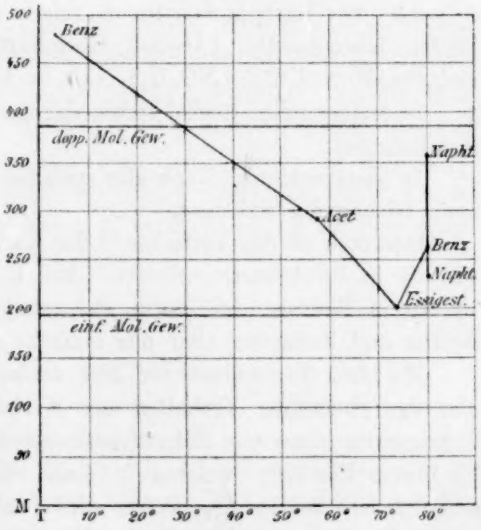


Fig. 4.

Ätherlösliches Karbodiphenylimiddestillat.

Der in Äther lösliche Anteil des Destillats schmilzt gegen 140°, erstarrt, rasch abgekühlt, amorph und verflüssigt sich alsdann gegen 70°. Besitzt das Atomzahlenverhältnis des Karbodiphenylimids. Um ihn von beigemengter β-, resp. γ-Modifikation möglichst zu befreien, erwärmt man auf die Umwandlungstemperatur der letzteren und lässt möglichst lange in absolut ätherischer Lösung stehen, worauf sich noch reichlich das β-Isomere abscheidet. Vielleicht liegt hier ein neues, der Kürze halber als δ-Karbodiphenylimid zu benennendes vor.

Ich fand

ein Absinken von Mol.	(302—262)	in Naphtalin:	Proz.-Geh.	0·786
ein zu hohes Mol.	(330 u. 345)	in erstarrendem Benzol:	„	0·792 u. 1·532
ein normales „	(207 u. 208)	in siedendem „	„	0·492 u. 0·912
ein „ „	(200 u. 195)	in „ Aceton:	„	0·864 u. 1·730

also Verhältnisse, wie sie bei der γ-Modifikation sich ähnlich ergaben.

Überblickt man das Resultat der Mol. Gew.-Bestimmungen, so kommt man zu dem Schluss:

Alle vier Karbodiphenylimide zeigen in wenigstens einem der spaltenden Lösungsmittel (Aceton, Essigsäureäthylester) ein mit der einfachsten Formel $C \equiv (NC_6H_5)_2$ sich deckendes Molekulargewicht.

In erstarrendem Benzol treten dagegen durchweg Doppel-, ja Tripelmolekeln auf.

In geschmolzenem Naphtalin zerfallen aber diese Polymolekeln rasch nach Lösung der Substanz.

Demnach ist das Verhalten[1]) der Karbodiphenylimide ein ähnliches wie es E. Beckmann seinerzeit bei Benzol- und Salicylsäure fand, welche in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff Doppelmolekeln, in Aceton und Essigester aber nur einfache aufweisen.

Mit dem Ergebnisse der hier niedergelegten Bestimmungen steht nun das chemische Verhalten der Karbodiphenylimide, z. B. das Anlagerungsvermögen von Schwefelwasserstoff und Blausäure an dieselben im besten Einklang, welches in einer rein chemischen Zeitschrift eine eingehendere Schilderung finden wird (siehe auch W. Nernst diese Zeitschrift **11**, 345, wo ebenfalls der Molekularzustand einen bestimmenden Einfluss auf den Verlauf der Esterbildung ausübt).

---

[1]) Dieses Verhalten des Naphtalins als Kohlenwasserstoff war nicht vorauszusehen, es musste sich ähnlich dem siedenden Benzol verhalten.

Es bleibt nun noch die Frage übrig, in welchem Verhältnis die einfachen Molekeln der vier Karbodiphenylimide zu einander stehen, ob sie identisch, struktur-, physikalisch- oder raumisomer sind.

Dieselbe ist bereits für α- und β-Karbodiphenylimid in Angriff genommen worden (Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 2880).

α-Karbodi-*p*-tolylimid.

Aus dem Karbodi-*p*-tolylimiddestillat (siehe dieses Seite 154) durch Lösung in Ligroine, wobei sich die β-Modifikation abscheidet, zu erhalten. Es entspricht dem α-Karbodiphenylimid (lagert z. B. Blausäure an und setzt sich leicht zu Karbanilid um). Die Mol.-Gew.-Bestimmung in Naphtalin lieferte die unerwartet hohen Zahlen 281 und 283, es stellte sich aber alsbald heraus, dass das exsikkatortrockne Material hartnäckig kleine Mengen von Ligroine zurückhält. Für die einfachste Formel $C \equiv (NC_7H_7)_2$ berechnet sich $M = 222$.

Da das konstant siedende Destillat des entschwefelten Di-*p*-tolylsulfoharnstoffs (l. c. 2891) fast nur aus α-Modifikation besteht, habe ich daher dieses an Stelle der letzteren genauer untersucht.

β-Karbodi-*p*-tolylimid F. P. 148—149°.

Setzt sich aus der absolut ätherischen oder Ligroinelösung des Destillats bei Stehenlassen ab. Hält, genau wie das β-Karbodiphenylimid kleine Mengen von Di-*p*-tolylharnstoff hartnäckig zurück, von denen es sich aber befreien lässt. War ausser in Naphtalin in keinem der mir zu Gebote stehenden Lösungsmittel klar aufnehmbar; in Naphtalin, welches auf Wasserbadwärme gehalten wurde, blieb eine geringe Opaleszenz, die erst bei stärkerem Erhitzen verschwand. Auch hier findet ein Absinken von M (siehe S. 150) statt.

Proz.-Geh.	Erniedrigung	Mol.-Gew. gef.	ber.
1·501	0·330	318	
	0·399		
	0·394 } 0·397 i. M.	264	222
	0·399		
	0·464	227	

Die zuletzt gefundene Erniedrigung bezieht sich auf eine stark erwärmte und daher vollkommen klare Lösung. Bei einer früheren Bestimmung mit Herrn Paschkowetzky, unter gleicher Bedingung ausgeführt, wurde $M = 261$ und 245 gef. (l. c. 2894).

Das geschmolzene β-Karbodi-*p*-tolylimid verhält sich sehr eigentümlich, es bleibt zunächst flüssig und erstarrt erst nach längerer Zeit unter Beibehaltung der amorphen Form.

Karbodi-*p*-tolylimiddestillat.

In erstarrendem Benzol (Proz. Geh. 0·589 und 1·297) ergab sich *M* zu 295 und 297, in geschmolzenem Naphtalin (l. c. 2892) zu 235 und 239.

In siedendem Äther, Aceton, Benzol beobachtete ich folgendes:

(Konstante für Äther 21·1, Korrekt. 0·0394° pro mm Bar. Std.)

	Proz.-Geh.	*AB*	Erhöh. gef.	korr.	Mol.-Gew. gef.	ber.
Äther	0·938	— 0·2	0·058	0·066	302	
	1·976	— 1·2	0·100	0·147	283	
	2·846	— 1·2	0·169	0·216	278	
Benzol	0·959	+ 0·3	0·102	0·089	288	222
	1·762	+ 1·2	0·211	0·157	299	
Aceton	1·018	— 0·1	0·071	0·075	227	
	2·054	+ 0·3	0·159	0·148	232	

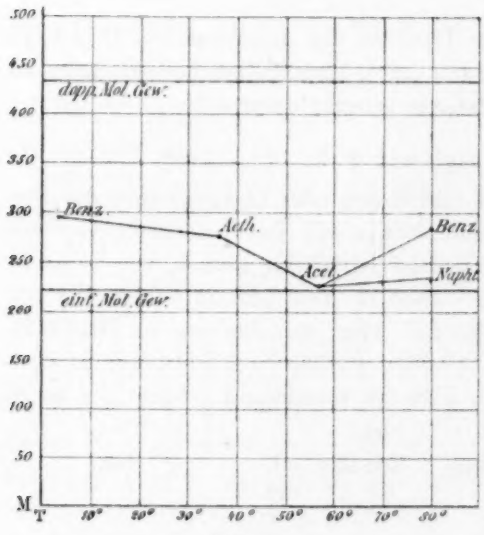


Fig. 5.

Die auffallend hohen Zahlen für den nach Beckmann gleichfalls spaltenden Äther liegen wohl in der niedrigen Siedetemperatur desselben begründet. Die vollkommene Zerlegung in einfache Molekeln tritt hier schon in Aceton ein, bei dem Karbodiphenylimiddestillat erst in Essigsäureäthylester. Im übrigen sind die Verhältnisse, so weit sie untersuchbare waren, analog denen bei den Karbodiphenylimiden, und der dort gezogene Allgemeinschluss wird unter der gleichen Beschränkung auch hier gelten.

Bei Ausführung dieser Untersuchung hat mich Herr stud. B. Napiesalski als mein Assistent auf das beste unterstützt, wofür ich ihm hier meinen herzlichen Dank ausspreche.

Zürich, Universitätslaboratorium, Abtlg. Prof. V. Merz.

Über die Zersetzung des gasförmigen Phosphorwasserstoffs.

Von

D. M. Kooij, Amsterdam.

1. Zweck und Methode.

Bekanntlich spielen bei der Umwandlung von Gasen die störenden Faktoren, unter andern die Gefässwand und die Verunreinigungen, eine derartige Rolle, dass bis dahin nur höchst selten die obwaltende Gesetzmässigkeit sich zeigt. Dennoch ist für die chemische Dynamik ein genaue Einsicht eben bei den Gasen wichtig, weil im Wesen die Verhältnisse hier am einfachsten zu liegen scheinen.

Als Versuchsobjekt wurde der gasförmige Phosphorwasserstoff gewählt, weil van't Hoff[1]) diesbezüglich schon zeigte, dass dessen Zerlegung in die Elemente bei 440° in normaler Weise vor sich geht; die berechnete Geschwindigkeitskonstante änderte sich nur von 0·0033 auf 0·0031, wo die Zersetzung bis zu 30 % der Totalmenge durchgeführt wurde.

Diese Versuche sind nun dahin ausgedehnt, dass zunächst das Verhalten bei 440° eingehender und weiter verfolgt wurde und dann in möglichst umfassender Weise der Einfluss der Temperatur ermittelt ward, was von 310 — 512° gelang.

Die Darstellung des Gases geschah nach Hofmann[2]) durch Zersetzung von Jodphosphonium mit Wasser, während das Jodphosphonium nach Baeyer[3]) erhalten wurde. Beide Operationen wurden jedoch nacheinander im selben Apparate ausgeführt, worin also bei in Schwefelkohlenstoff gelöstem Phosphor Jod im Verhältnis P_2J beizufügen ist; es folgt dann Destillation des Schwefelkohlenstoffs in Kohlensäurestrom, Zusatz der zur Bildung von Jodphosphonium nötigen Wassermenge und nach Erhitzen Zufügung von Wasser zur Phosphorwasserstoffbildung, alles in schwacherhaltenem Kohlensäurestrom. Das entwickelte Gas wird über Kochsalzlösung gesammelt (es löst sich darin nur 1 : 30,

[1]) Études de dynamique chimique. Amsterdam 1884, S. 86.
[2]) Berl. Ber. 4, 202. [3]) Lieb. Ann. 155, 269.

während in Wasser 1:5), worin etwas Kali zur Aufnahme der Kohlensäure war. Die Reinheit des Produkts wurde durch Absorption mit Chlorkalklösung erprobt.

Der Apparat, womit Erhitzung und Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit stattfand, war der von van't Hoff (Études, S. 53) benutzte und abgebildete, also der Hauptsache nach ein Gasthermometer, dessen Reservoir durch eine Kapillare mit einem offenen Quecksilbermanometer verbunden ist. Die Füllung geschah vermittelst Dreiweghahn, indem zunächst an der Luftpumpe entleert und dann mit Phosphorwasserstoff beschickt wurde; schliesslich Abschmelzung vor der Lampe.

Zur Beurteilung des Inhalts wurde das Reservoir im Wasser untergetaucht, dessen Temperatur vor und nach Druckmessung abgelesen, das Gas auf bestimmtes Volum gebracht, wo das Quecksilber im Manometer zu einer Marke gebracht wird; kathetometrisch werden dann gleichmässig Manometer und Barometer abgelesen, wie z. B.

Manometer: 525·44 — 466·36 = 59·08 mm
Barometer: 964·10 — 197·38 = 766·72 „
Temperatur: 19·61° und 19·65°; Mittel 19·63°
Druck auf 0° umgerechnet: 770·31 mm

eine zweite Bestimmung (es wurden immer zwei gemacht) ergab 770·34 mm.

In einfacher Weise lässt sich aus diesem Druck die zersetzte Menge bestimmen, da totaler Umwandlung von PH_3 eine Druckvermehrung um die Hälfte des ursprünglichen Werts entspricht.

Als Erhitzungsbäder dienten für 440° (kochender Schwefel) und für 310° (Diphanylamin) die von van't Hoff benutzten und abgebildeten (Études, S. 51 und 53) Vorrichtungen; letztere von Kupfer, erstere von Eisen und derart eingerichtet, dass Aufstellung und Erhitzung im Perrotschen Ofen möglich war. Das zu erhitzende Gefäss stand dabei in der siedenden Flüssigkeit[1]). Für Anthrachinon (367°) stellte sich jedoch in dieser Weise eine störende Krustenbildung ein, weshalb hier die von Victor Meyer[2]) empfohlene Vorrichtung gewählt wurde, welche sich auch für Schwefelphosphor (512°) vorzüglich bewährte, falls nur durch Asbest die entweichenden Dämpfe vor Entzündung geschützt werden.

Die Temperatur wurde bis 460° an einem neben dem zu erhitzenden Apparate stehenden mit Stickstoff gefüllten Quecksilberthermometer abgelesen und die im Schwefelphosphorbad auf 512°, d. i. 6° unter dem

[1]) Diesbezüglich Le Chatelier, Revue scientifique rose 49, 162.
[2]) Berl. Ber. 25, 626.

Siedepunkte angenommen, weil bei Anthrachinon im Meyerschen Bad sich eine Differenz von 6° zwischen siedender Flüssigkeit und Erhitzungsraum zeigte.

II. Resultate.

Umwandlung bei 446° (kochender Schwefel). Zunächst wurde in möglichst weitem Umfange bestätigt, dass die Umwandlung des Phosphorwasserstoffs in normaler Weise vor sich geht und der einfachsten Gleichung entspricht:

$$-\frac{dC}{dt} = kC,$$

worin C die Konzentration, t die Zeit, k die sogen. Geschwindigkeitskonstante.

Integriert ergiebt sich:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{C_0}{C_t}$$

C_0 die Anfangskonzentration, C_t diejenige nach t. Deren Verhältnis berechnet sich aus Anfangsdruck, p_0, und p_t, Druck nach t, indem:

$$p_t = \frac{C_t}{C_0} p_0 + \frac{C_0 - C_t}{C_0} \, {}^3/_2 \, p_0$$

wodurch

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{p_0}{3p_0 - 2p_t}.$$

Folgendes ergab sich bei 446°, indem das benutzte Gas, das bis auf 1·46% von Chlorkalk absorbiert wurde, gut getrocknet zur Verwendung kam:

t in Stunden	p in mm	% zersetzt	k
0	715·21	0	—
7·83	730·13	4·17	0·00236
13·83	742·79	7·71	252
18·75	751·04	10·02	245
24·17	759·45	12·37	237
28·17	765·88	14·17	236
33·42	772·89	16·13	232
35·83	777·73	17·48	233
38·5	781·59	18·56	232
41·25	786·61	19·97	235
45·33	793·93	22·02	238
47·83	797·15	22·91	236
50·33	800·69	23·90	236
56·26	809·30	26·31	236
63·17	819·96	29·29	238

t in Stunden	p in mm	% zersetzt	k
68·83	828·01	31·54	0·00239
79	842·32	35·55	241
89·67	855·50	39·23	241
112·5	881·22	46·42	241
136·5	907·90	53·89	254
163·5	937·37	62·13	252
188	957·90	67·87	262

Es zeigt sich also bis zu 50 % Zersetzung eine sehr gute Übereinstimmung; dann steigt die Umwandlungsgeschwindigkeit etwas. Letzteres rührt davon her, dass die Glasgefässe, mehr als 100 Stunden bei 446° erhitzt, wohl durch innere Entglasung, beschleunigend zu wirken anfangen. So ergab ein für diese Entscheidung ausgewähltes altes, sehr lange für ähnliche Versuche verwendetes Gefäss folgendes bei 446° (die Gasprobe war ebenfalls getrocknet und hinterliess in Chlorkalk 1·5 % unabsorbiert):

t in Stunden	p in mm	k
0	706·02	—
13·42	772·62	0·00677
20·08	797·07	645
24·67	815·41	653
29·58	830·35	637
33·58	843·76	639
39·58	861·38	636
44·58	876·18	641
49·58	888·87	639

Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist also mehr als verdoppelt. Für sämtliche Versuche wurden deshalb neue Gefässe und diese nicht zu lange benutzt.

In zweiter Linie stellt sich die Frage nach dem möglichen Einfluss von Verunreinigungen. Der regelmässige Reaktionslauf zeigt schon, dass weder Wasserstoff noch Phosphor Störung veranlassen. Speziell wurde dann aber noch Feuchtigkeit berücksichtigt, da dieselbe nach Than[1]) einen so bedeutenden Einfluss hat auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von (mit Phosphorwasserstoff verwandtem) Ammoniak. Ein feuchtes Gas, Reinheit wie früher, ergab jedoch bei 446°:

t in Stunden	p in mm	k
0	707·3	—
4	716·9	—
7·5	724·49	0·00249
11	730·73	256

[1]) Ann. der Chem. und Pharm. **131,** 135.

t in Stunden	p in mm	k
15	738·49	0·00256
19	745·70	256
23·5	753·17	248
27·5	759·77	247

Die Berechnung ist hier, wo in der ersten Erhitzungsperiode ein kleines Versehen vorzukommen schien, vom zweiten Versuch aus, nach der Gleichung:

$$k = \frac{1}{t-4} \log \frac{3 \times 707{\cdot}3 - 2 \times 716{\cdot}9}{3 \times 707{\cdot}3 - 2\,p_t}$$

durchgeführt. Das Resultat ergiebt die Abwesenheit von Störung durch Feuchtigkeit.

Die Geschwindigkeitskonstante für 446° ist demnach als 0·0025 angenommen.

Umwandlung bei 310° (kochendes Diphenylamin). Der eben benutzte Apparat, in dem durch einige orientierende Erhitzungsversuche der Druck bis 778·02 gebracht war, diente zu folgenden Bestimmungen:

t in Stunden	p in mm	k
0	778·02	—
5	778·75	0·00022
10	779·44	0·00021

die Geschwindigkeitskonstante wurde aus der Gleichung:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{3 \times 707{\cdot}3 - 2\,p_0}{3 \times 707{\cdot}3 - 2\,p_t}$$

bestimmt.

Die Geschwindigkeitskonstante für 310° ist demnach als 0·00021 angenommen.

Umwandlung bei 367° (kochendes Anthrachinon). Der hier angewandte Apparat war, entsprechend den Dimensionen des Meyerschen Bades, etwas kleiner. Folgende Zahlen wurden erhalten:

t in Stunden	p in mm	k
0	709·19	—
53·33	737·86	0·00069
58·83	739·39	66
63·83	741·92	66
68·83	745·11	67

Die Geschwindigkeitskonstante für 367° ist demnach als 0·00067 angenommen.

Umwandlung bei 512° (kochender Schwefelphosphor). Der eben benutzte Apparat kam auch hier in Anwendung; er enthielt, wie der

vorige, reineres Phosphorwasserstoffgas als früher, wovon Chlorkalk nur 0·5 % hinterliess:

t in Stunden	p in mm	k
0	745·11	—
6·5	783·84	0·0087
8·5	792·64	83
10·5	801·24	80
12·5	810·75	80
14·5	819·07	79
16·5	829·42	81

Die Geschwindigkeitskonstante für 512° ist demnach als 0·0081 angenommen.

III. Zusammenfassung.

Während die bis dahin gemachten Geschwindigkeitsbestimmungen kaum ein Intervall von 100° umfassen, dehnen die hier durchgeführten Versuche sich von 310° — 512° aus und empfehlen sich demnach zur Prüfung der Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Temperatur.

Wählt man sich hierbei als Grundlage die Beziehung zwischen Umwandlungsgeschwindigkeit und Gleichgewicht:

$$\frac{k_1}{k_2} = K,$$

worin k_1 und k_2 die Geschwindigkeiten der beim Gleichgewicht auftretenden entgegengesetzten Reaktionen, K die Gleichgewichtskonstante. Führt man dann die Beziehung zwischen letzterer und Temperatur ein:

$$\frac{d \log K}{d.T} = \frac{q}{2T^2},$$

so entsteht:

$$\frac{d \log k_1}{d.T} - \frac{d \log k_2}{d.T} = \frac{q}{2T^2},$$

welcher Ausdruck zum Ausgang einer Beziehung zwischen k und T gewählt werden kann [1]).

Am einfachsten ist dann wohl die Form:

$$\frac{d \log k}{d.T} = \frac{A}{T^2}$$

und Arrhenius [2]) hat gezeigt, dass sie sich den vorhandenen Ergebnissen ziemlich gut anschliesst, indem er die integrierte Form:

---

[1]) van't Hoff, Études de dynamique chimique 115.

[2]) Diese Zeitschr. 4, 226.

$$\log k = -\frac{A}{T} + \text{konst.}$$

anwendet.

Auch hier ist diese Übereinstimmung nicht schlecht, aber doch sehr verbesserungsfähig, wie die untere Tabelle zeigt, und so wurde ein im obigen nicht berücksichtigter Faktor hinzugezogen, der bei ziemlich auseinander liegenden Temperaturen Einfluss haben muss.

Der in der zweiten Grundgleichung vorkommende Wert q, die innere Umwandlungswärme, ist nämlich im allgemeinen eine Funktion der Temperatur und lässt sich wohl in ziemlich weitem Umfang durch:

$$q = q_0 + sT$$

vorstellen, worin s die Differenz der spezifischen Wärmen der im Gleichgewicht befindlichen Systeme ist.

Eine ähnliche Umwandlung ist dann in der Geschwindigkeitsbeziehung zu erwarten, und dieselbe gestaltet sich zu:

$$\frac{d \log k}{d.T} = \frac{A + BT}{T^2};$$

die Übereinstimmung wird dadurch eine ziemlich befriedigende:

Temp.	k beob.	$\log k = -\frac{3595}{T} + 2{\cdot}4884$	$\log k = \frac{A}{T} + B \log T + C$
512°	0·0081	(0·0081)	(0·0081)
446°	0·0025	0·0031	(0·0025)
367°	0·00067	0·00074	0·00061
310°	0·00021	(0·00021)	(0·00021)

Über die Bestimmung der elektrolytischen Dissociation von Salzen mittelst Löslichkeitsversuchen.

Von

Arthur A. Noyes.

In einer früheren[1]) Abhandlung über diesen Gegenstand habe ich gezeigt, dass die Löslichkeitsbeeinflussung und die elektrische Leitfähigkeit von Salzen zu verschiedenen Dissociationswerten führen, und habe den Schluss[2]) gezogen, dass die aus Löslichkeitsversuchen abgeleiteten wahrscheinlich die richtigen sind. Arrhenius[3]) hat aber vor kurzem zu beweisen versucht, dass die Löslichkeitsbeeinflussung eine zur Bestimmung der Dissociation ganz ungeeignete Erscheinung ist, indem man verschiedene Dissociationswerte für dasselbe Salz erhält je nach der Natur, besonders der Löslichkeit, des damit kombinierten schwerlöslichen Salzes.

Auf eine Erörterung der allgemeinen Frage betreffend die relative Zuverlässigkeit der Leitfähigkeits- und Löslichkeitswerte will ich mich jetzt nicht einlassen, denn diese Frage kann nur mit Hilfe weiterer Löslichkeitsversuche, womit ich jetzt beschäftigt bin, in befriedigender Weise entschieden werden. Hier möchte ich nur den Fehler in der Arrheniusschen Behandlungsweise seiner Resultate anzeigen. Dieser besteht in der Annahme, worauf seine sämtlichen Berechnungen beruhen, dass alle die binären Salze gleiche Dissociationskonstanten besitzen. Die Berechtigung dafür findet er erstens darin, dass ich dieselbe Annahme in einem bestimmten Falle gemacht habe, und zweitens darin, dass eine gleiche Dissociation der betreffenden Salze aus ihrer Leitfähigkeit zu schliessen ist. Meine Annahme bezog sich auf die gleiche Dissociation der Alkali- und Thalliumchloride. Die Gründe dafür waren allerdings nicht sehr bündig. Ich hatte nämlich bewiesen, dass die drei Alkalichloride gleich dissociiert sind, und in anbetracht der grossen Ähnlichkeit der Kalium- und Thalliumsalze schien es wahrscheinlich, dass diese

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 603. [2]) Diese Zeitschr. **9**, 613.
[3]) Diese Zeitschr. **11**, 391.

Gleichheit auch für das Thalliumchlorür zutrifft. Ich hoffte dieses durch einen Vergleich des relativen Einflusses der Alkali- und Thalliumchloride auf die Löslichkeit von Bleichlorid zu beweisen. Der Versuch schlug jedoch wegen der Bildung eines Doppelbleithalliumsalzes fehl, und da es kein anderes schwerlösliches Chlorid giebt, musste ich mich mit der erwähnten Annahme begnügen. Ich habe daher besonders betont, „auf ihr beruhen die angestellten Berechnungen", und „wenn man jemals eine genauere Kenntnis der Dissociation von Thalliumchlorür erhält, können die Resultate in der entsprechenden Weise korrigiert werden". Die Annahme wurde also nur als vorläufig und wahrscheinlich angesehen, keineswegs als a priori notwendig.

Eine solche Annahme hätte ich aber sicher nicht gemacht, wenn meine Versuche, wie die von Herrn Arrhenius, einen direkten Beweis des Gegenteils geliefert hätten. Betrachten wir seine Resultate über den Einfluss des Silbernitrats und Silberacetats auf die Löslichkeit des Silbervalerats, welche hier wiedergegeben sind:

Zugesetzte Menge	Löslichkeit bei Gegenwart des Silberacetats	Löslichkeit bei Gegenwart des Silbernitrats
0	0·0094	0·0094
0·0067	0·0070	0·0068
0·0134	0·0057	0·0051
0·0268	0·0037	0·0031

Das Nitrat verursacht offenbar eine bedeutend grössere Verminderung der Löslichkeit als das Acetat. Daraus folgt ohne jegliche Berechnung, dass das erstere Salz eine grössere Dissociation besitzt. Der Einfluss dieser zwei Salze auf die Löslichkeit des Silberbutyrats ist wieder in demselben Sinne verschieden[1]) — ein unabhängiger Beweis der ungleichen Dissociation derselben. Trotzdem berechnet Arrhenius später ihre Dissociation unter Annahme der Gleichheit und erhält dadurch natürlich ganz falsche Werte. Bei den übrigen Versuchen von Arrhenius stellt sich dasselbe heraus, indem der Einfluss der zwei verschiedenen Salze auf die Löslichkeit desselben Salzes in fast allen Fällen verschieden ist; und zwar scheinen die Verhältnisse die folgenden zu sein: von den untersuchten Salzen ist Silbernitrat am meisten und sind die Silbersalze der organischen Säuren am wenigsten

[1]) Dieses ergiebt sich nicht direkt aus den Zahlen, denn die zugesetzten Mengen der zwei Salze waren hier verschieden. Man ersieht es aber aus einer graphischen Darstellung der Resultate, oder auch aus der Verschiedenheit der von Arrhenius berechneten Dissociationswerte.

dissociiert[1]), während die Natriumsalze der organischen Säuren eine mittlere Stelle einnehmen. Die berechneten Dissociationswerte von Herrn Arrhenius sind daher sämtlich oder meistenteils fehlerhaft, und die darauf begründeten Schlüsse verlieren ihre Bedeutung.

Seine Berechnungen zeigen nach Herrn Arrhenius „mit grösstmöglicher Schärfe, dass man für dasselbe Salz, z. B. Silbernitrat, höchst verschiedene Dissociationswerte bekommt, je nachdem das damit kombinierte schwerlösliche Salz mehr oder weniger löslich ist. Und diese Änderung verläuft mit einer sehr deutlich ausgeprägten Regelmässigkeit so, dass die Dissociation um so kleiner ausfällt, je geringer die Löslichkeit des benutzten Salzes ist". Es ist von Interesse zu zeigen, dass dieser Schluss nur eine Folge der falsch angenommenen Gleichheit der Dissociationskonstanten ist.

Die Berechnung von Arrhenius geschah mittelst der Formel[2]):

$$a = \frac{m_0 - m}{x}\left(1 + \sqrt{1 + \frac{x}{m}}\right),$$

welche man aber für den Fall ungleicher Dissociationskonstanten der zwei Salze in:

$$a = \frac{m_0 - m}{x \quad \frac{a_1}{a}}\left(1 + \sqrt{1 + \frac{x}{m} \cdot \frac{a_1}{a}}\right)$$

umändern muss.

Ist nun die Dissociationskonstante des zugesetzten Salzes grösser als die desjenigen, womit die Lösung gesättigt ist, wie nach dem oben Gesagten in diesen Fällen wahrscheinlich ist, dann ist a_1 grösser als a, und die Berechnung nach der ersten Formel[1]) ergiebt zu grosse Dissociationswerte; und zwar, da das Verhältnis $a_1 : a$ mit zunehmender Konzentration (und der dabei abnehmenden Dissociation) zunimmt, erhält man in dieser Weise um so grössere Werte für dasselbe Salz, je grösser die Löslichkeit des benutzten schwerlöslichen Salzes, gerade wie Arrhenius es fand. Seine Versuche beweisen also nichts gegen die Löslichkeitsmethode für die Bestimmung der Dissociation; wohl aber zeigen sie die Unzulässigkeit der Annahme, dass alle binären Salze gleich dissociiert sind. Bezüglich dieser Annahme will ich hinzufügen, dass noch nicht veröffentlichte Versuche von Herrn A. A. Clement und mir auch das gleiche ergeben haben, denn die Löslichkeit des sauren Kaliumtartrats wurde mehr durch Kaliumchlorid als durch Ka-

[1]) Die Chloracetate vielleicht ausgenommen.

[2]) Wegen der Bedeutung der Buchstaben siehe diese Zeitschr. 9, 604.

liumnitrat und mehr durch dieses als durch Kaliumchlorat vermindert gefunden.

Was den Schluss von Arrhenius aus der Leitfähigkeit über die Gleichheit der Dissociation der verschiedenen Salze betrifft, so ist es offenbar eine petitio principii. Vom Gesichtspunkt der Löslichkeitsmethode ist es nur ein weiterer Beweis gegen die Anwendbarkeit der Leitfähigkeit zur genauen Bestimmung der Dissociation von Salzen. Für eine Umänderung meines Satzes im Arrheniusschen Sinne (S. 399 seiner Abhandlung) ist also vorläufig keine Notwendigkeit vorhanden.

Der Vergleich seiner berechneten Werte mit denen aus der Leitfähigkeit und die daraus gezogenen Schlüsse (S. 400) brauchen keine weitere Berücksichtigung, da die berechneten Werte zu hoch sind. Es bleiben jedoch noch einige Punkte der Arrheniusschen Abhandlung zu betrachten. Meiner Andeutung einer Leitfähigkeit des Wassers als eine mögliche Erklärung der zu hohen Leitfähigkeit der Salze hat er eine viel grössere Bedeutung beigelegt, als ich gethan hatte. Ich bin jetzt selbst überzeugt, dass eine so grosse Dissociation des Wassers, um die Abweichungen zu erklären, nicht möglich ist.

Herrn Arrhenius' Auffassung des Löslichkeitsgleichgewichts (S. 393) scheint mir nicht richtig zu sein, denn er betrachtet die Löslichkeit als abhängig nur von dem, was in der Lösung vorhanden ist, nicht als eine Gleichgewichtserscheinung zwischen dem festen Salz und der Lösung[1]). Er sagt „die geringe Löslichkeit eines schwer löslichen Salzes ist nur dadurch bedingt, dass der nichtdissociierte Anteil davon schwerlöslich ist", denn bei Silberacetat z. B. „wissen wir, dass die dissociierten Teile (die Ionen) in höchstem Grade löslich sind, indem konzentrierte Lösungen von Silbernitrat und von Kaliumacetat ... sehr bedeutende Mengen der Ag- und $C_2H_3O_2$-Ionen enthalten". Wie kann man aber von der Löslichkeit eines Ions sprechen, wenn die Ionen ausserhalb einer Lösung nicht existenzfähig sind? Die eigentliche Frage ist, was in der Lösung erhält das Gleichgewicht mit dem festen Salze? Ist es der undissociierte Anteil oder sind es die Ionen? Es giebt bis jetzt kein Mittel um dieses zu entscheiden. Es ist aber wahrscheinlich, dass beide an dem Vorgang teilnehmen, und zwar bei schwer löslichen Salzen, wo der undissociierte Anteil sehr klein ist, dass es hauptsächlich die Ionen sind, die das Gleichgewicht aufrecht erhalten. Dies war auch die Form, in der Nernst[2]) seine Theorie ursprünglich ausgedrückt

[1]) Gegen diesen häufig begangenen Fehler hat sich Ostwald wiederholt ausgesprochen: Sein Lehrbuch (2. Aufl.) I. Bd., 1036, 1038; II. Bd. (1. Aufl.), 644.

[2]) Diese Zeitschr. 4, 379.

hat. Das zweite Prinzip der Löslichkeitsbeeinflussung[1]) hat also mit dem ersten eine gleiche Berechtigung und ist nicht als eine Ableitung aus dem ersten unter Annahme des Massenwirkungsgesetzes anzusehen. Freilich, wenn dieses Gesetz, wie Arrhenius annehmen will, nicht gültig ist, so wird dadurch auch die Ungültigkeit eines der zwei Prinzipien bedingt; es kann aber ebenso gut das erste, wie das zweite sein.

Zum Schluss will ich nur bemerken, dass die Entscheidung zwischen der Löslichkeitsbeeinflussung und der elektrischen Leitfähigkeit als Mittel zur Bestimmung der Dissociation von Salzen auf dem Wege zu erreichen ist, wie Herr Arrhenius es versucht hat, das heisst, es muss gezeigt werden, dass unabhängige Versuche mit verschiedenen Salzen zu gleichen Dissociationswerten für dasselbe Salz führen. Die Versuche müssen aber so gewählt werden, dass keine Annahme bezüglich der gleichen Dissociation notwendig wird. Dieses lässt sich dadurch erreichen, dass man zwei nahezu gleich lösliche Salze mit gemeinsamem Ion aussucht und den Einfluss von jedem auf die Löslichkeit des anderen ermittelt; dann hat man zwei Gleichungen und nur zwei Unbekannten, nämlich die zwei Dissociationskonstanten. Untersucht man drei solche Salze in derselben Weise, so erhält man sechs Gleichungen für drei Unbekannten, und dadurch wird eine Prüfung der Theorie ermöglicht. Mit einer Untersuchung einiger Thalliumsalze ($TlCl$, $TlSCN$ und $TlBrO_3$) auf diesem Wege bin ich jetzt beschäftigt. Die von Hrn. Arrhenius angewandten Silbersalze (besonders das Acetat, Chloracetat und Propionat) wären auch gutes Material für solche Versuche.

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 603.

Boston, Massachusetts Institute of Technology, Mai 1893.

Über Hydrolyse in wässerigen Salzlösungen.

Von

John Shields.

(Aus: Bihang der Stockholmer Akademie 1893.)

(Mit 2 Textfiguren.)

Wenn man ein Salz wie Cyankalium in Wasser auflöst, so zersetzt es sich bekanntlich in freie Säure und freie Basis. Wahrscheinlich werden alle Salze durch Wasser hydrolytisch gespalten, aber in den meisten Fällen ist die Hydrolyse so geringfügig, dass die Mittel, welche wir besitzen, nicht empfindlich genug sind, sie wahrzunehmen. Ausser den Salzen giebt es noch eine andere Gruppe von Verbindungen: namentlich die Ester, deren Lösungen Hydrolyse erleiden. Methyl- und Äthylacetat z. B. werden von Wasser unter Bildung von Essigsäure und dementsprechendem Alkohol bedeutend zersetzt. Der Betrag der Hydrolyse wird durch das Guldberg-Waagesche Massenwirkungsgesetz bestimmt. In den beiden Fällen ist die Reaktion umkehrbar und wird also durch folgende Gleichungen ausgedrückt.

$$KCN + HOH \rightleftarrows KOH + HCN$$
$$CH_3COOC_2H_5 + HOH \rightleftarrows C_2H_5OH + CH_3COOH.$$

Nun von vornherein könnte man erwarten, dass eine Substanz, z. B. Cyankalium, welche aus äquivalenten Mengen von Säure und Basis zusammengesetzt ist, neutral reagieren würde. Und in der That ist es auch höchst wahrscheinlich, dass Cyankalium im reinen trockenen Zustand wirklich neutral ist. Jedoch zeigt seine wässerige Lösung eine stark alkalische Reaktion und reicht die obige Deutung der Hydrolyse nicht aus, um zu erklären, warum die Lösung alkalische Eigenschaften, lieber als saure besitzt, da der hydrolisierte Anteil des Cyankaliums noch in der Lösung als äquivalente Quantitäten von Säure und Basis bleibt.

Hier steht uns die elektrolytische Dissociationstheorie von Arrhenius in glücklichster Weise bei und lehrt, dass, obgleich es in der Lösung äquivalente Mengen von Ätzkali und Blausäure giebt, doch erstere in seinen Ionen viel stärker dissociiert, also viel mehr imstande ist mit dem Indikator in Reaktion zu treten, was bei der letzteren nicht

der Fall ist. Setzt man andere Salze mit dem gleichen Ion zu einer Lösung der Blausäure, welche für sich nur sehr wenig dissociiert ist, hinzu, dann wird nach derselben Theorie der Dissociationsgrad der Blausäure viel tausendmal verringert.

Dagegen giebt es auch Salze, deren Lösungen sauer reagieren, indem die Säure viel stärker dissociiert ist als die Basis, welche gleichzeitig durch die Hydrolyse gebildet wird. Gewöhnlich erklärt man die obigen Thatsachen darin, dass die Basis stärker sei als die Säure oder umgekehrt.

Wäre Blausäure bei derselben Verdünnung so stark als Salzsäure dissociiert, so würde eine Lösung von Cyankalium eben so neutral sein, als es uns eine Lösung von Chlorkalium erscheint, denn Ostwald hat gezeigt, dass alle Säuren gleich stark werden, wenn sie vollständig dissociiert sind.

Von Herrn Dr. Svante Arrhenius veranlasst, habe ich in Stockholms Högskola den Grad der Hydrolyse in einigen Salzlösungen untersucht und zwar nur in denjenigen, in welchen die Basis stärker als die Säure reagiert, da sauerreagierende Salzlösungen schon von Walker[1]) behandelt worden sind.

Diese Gelegenheit benutze ich um Herrn Dr. Arrhenius meinen wärmsten Dank für sein stetes liebenswürdiges Interesse und seine Unterstützung auszusprechen.

Es dürfte wohl im allgemeinen angenommen werden, dass die Bestimmung des freien Alkalis in wässrigen Lösungen von Cyankalium, kohlensaurem Natrium u. s. w. ausserhalb der Empfindlichkeitsgrenzen der gewöhnlichen Analyse ist. Eine Reaktion, welche dies gestattet, ist indessen bekannt. Die Geschwindigkeit, mit welcher Methyl- oder Äthylacetat von den Salzlösungen verseift wird, liefert uns ein Mass, womit wir die Menge des freien Alkalis bestimmen können.

Die notwendige Bedingung, welche erfüllt werden muss, bevor Verseifung eintreten kann, ist die Anwesenheit entweder von Wasserstoff- oder Hydroxylionen. Bei der Methode, welche Walker gebraucht hat, wird die Anwesenheit von *H*-Ionen zu Grunde gelegt, während wir in den unten zu beschreibenden Versuchen hauptsächlich mit *OH*-Ionen zu thun haben. Da nun *OH*-Ionen viel schneller als *H*-Ionen verseifen, so ist es möglich mit verdünnteren Lösungen, in welchen störende Einflüsse zum Minimum reduziert werden, zu arbeiten.

Betrachten wir nun eine Lösung von Cyankalium. Ausser dem

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 319. 1889.

nichtdissociierten KCN befinden sich in der Lösung sehr viele $\overset{+}{K}$- und $\overset{-}{CN}$-Ionen neben wenigen $\overset{+}{H}$- und $\overset{-}{OH}$-Ionen, welche aus dem Wasser selbst herrühren. Stossen die $\overset{+}{H}$-Ionen mit den $\overset{-}{CN}$-Ionen zusammen, so werden Moleküle von ungeladenem, praktisch nicht dissociiertem HCN gebildet, während die $\overset{-}{OH}$-Ionen zusammen mit den $\overset{+}{K}$-Ionen in der Lösung frei bleiben.

Das Wasser liefert fortdauernd $\overset{+}{H}$- und $\overset{-}{OH}$-Ionen, welche in dieser Weise verbraucht werden, bis Gleichgewicht eintritt. Machen wir nun ein kleines Inventarium der hauptsächlichsten Bestandteile der Lösung, so bekommen wir:

1. und 2. $\overset{+}{K}$- und $\overset{-}{CN}$-Ionen
3. KCN nicht dissociiert
4. HOH „ „
5. HCN „ „ und diesem entsprechend
6. und 7. $\overset{+}{K}$- und $\overset{-}{OH}$-Ionen.

6. und 7. zusammen stellen die Quantitäten des freien Kalis in der Lösung dar.

Bevor wir aber zur Ableitung der nötigen Formeln schreiten, dürfte es wohl hier bemerkt werden, was übrigens später bewiesen werden wird, dass das Cyankalium selbst während der Verseifung des Äthylacetats keine wichtige Rolle spielt. Erwähnenswert ist auch die Thatsache, dass der Dissociationsgrad der Blausäure bei Anwesenheit des Kaliumsalzes so äusserst gering ist, dass sie gar keinen Einfluss auf die Verseifungsgeschwindigkeit ausüben kann. Dies wird man besonders leicht zugeben, wenn man die relative Reaktionsfähigkeit der Wasserstoff- und Hydroxylionen in dieser Beziehung in Betracht zieht. Ebenso wie die Blausäure verhält sich das Wasser.

Unterwirft man Äthylacetat der Verseifung mittels Kaliumhydrat, so wird in jedem Augenblick die Reaktionsgeschwindigkeit durch die folgende allgemeine Gleichung ausgedrückt:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(C-x)\,(C_1-x), \qquad (1)$$

worin k den spezifischen Geschwindigkeitskoëffizienten, C und C_1 die anfänglichen Konzentrationen des Esters resp. der Basis und x die Estermenge, welche zur Zeit t umgewandelt worden ist, bedeuten.

Bei den Salzlösungen wollen wir die Konzentration der Basis, d. h. die Menge des wirksamen freien Alkalis im Anfang bestimmen, wenn

wir schon die Geschwindigkeitskoëffizienten der verschiedenen Basen kennen. Löst man Cyankalium in Wasser auf, so tritt folgendes Gleichgewicht ein:

$$KOH + HCN \rightleftarrows KCN + HOH.$$

Daraus folgt nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$M_1 d_1 \times M_2 d_2 = M_3 d_3 \times M_4 d_4,$$

wo M und d Konzentration und Dissociationsgrad der Körper *KOH*, *HCN*, *KCN* und *HOH* bedeuten, welche durch die vier Indices 1, 2, 3 resp. 4 unterschieden werden. Da das Verhältnis zwischen dem Dissociationsgrade von *KCN* und demjenigen von *KOH*, ebenso das Verhältnis zwischen den Dissociationsgraden von *HCN* und *HOH* sehr nahe konstant ist, so dürfte man diese Dissociationsgrade ausser Betracht lassen[1]).

Wir wollen auch annehmen, dass die Wassermenge während der Reaktion konstant bleibt, was der Wirklichkeit sehr nahe entspricht, und durch eine Konstante K ausgedrückt. Für die Verseifung von Äthylacetat mittels Kalihydrat gilt die Gleichung:

$$CH_3.COOC_2H_5 + KOH = CH_3.COOK + C_2H_5OH,$$

und wenn wir C_2 gleich der anfänglichen Konzentration des Cyankaliums, A der Konzentration des freien Alkalis und x derjenigen des gebildeten Kaliumacetats setzen, dann folgt für die wirkliche Konzentration des Cyankaliums $C_2 - x - A$ und für die der Blausäure $A + x$. Natürlich müssen alle diese Grössen in derselben Einheit, z. B. g-Molekel pro Liter, ausgedrückt werden. Für das Gleichgewichtsverhältnis:

$$KOH + HCN \rightleftarrows KCN + HOH$$

gilt nun die Gleichung

$$A(A + x) = K(C_2 - x - A) \qquad (2)$$

während des ganzen Verlaufs der Reaktion. Nach einigen Minuten, wenn A mit x verglichen sehr klein ist, dürfen wir schreiben:

$$A = \frac{K(C_2 - x)}{x}. \qquad (3)$$

Wird nun in der allgemeinen Gleichung (1) $C_1 - x$ die Konzentration der Basis durch A ersetzt, so bekommen wir nach Umformung:

$$A = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{C - x} \cdot \frac{1}{k}. \qquad (4)$$

Aus (3) und (4) folgt:

$$\frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{C - x} \cdot \frac{1}{k} = \frac{K(C_2 - x)}{x}, \qquad (5)$$

[1]) Diese Zeitschr. 5, 17. 1890.

welche nach Integration die Lösung giebt:

$$K = \frac{\frac{C_2}{C-C_2} \log \text{nat} \frac{C_2 - x_0}{C_2 - x_1} - \frac{C}{C-C_2} \log \text{nat} \frac{C - x_0}{C - x_1}}{k(t_1 - t_0)}. \quad (6)$$

k der spezifische Geschwindigkeitskoëffizient ist aus Versuchen von Warder, Reicher, Arrhenius u. s. w. bekannt und ist für Kali bei 24·2° numerisch gleich 6·22 zu setzen. Aus K berechnet sich die Konzentration des freien Alkalis A im Anfang nach Gleichung (2). Anfangs ist $x = 0$, also

$$A^2 = K(C_2 - A). \quad (7)$$

Die prozentische Menge des hydrolysierten Cyankaliums beträgt also

$$\frac{100\,A}{C_2}.$$

Es ist hier ganz überflüssig die Einzelheiten der Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeit, mit welcher Äthylacetat von den Salzlösungen verseift wird, zu beschreiben, da sie wesentlich dieselbe war, welche schon früher von Ostwald[1]), Arrhenius[2]) und andern benutzt worden ist. Abgemessene Volume der Lösungen des Salzes von bekanntem Gehalt und des Äthylacetates wurden bei der Temperatur des Thermostaten gemischt, und zeitweise wurden kleine Bruchteile des Gemenges herauspipettiert und so schnell wie möglich titriert. Der Thermostat war nach der Vorschrift von Ostwald[3]) konstruiert.

Bei der Berechnung der anfänglichen Konzentration des Salzes habe ich angenommen, dass das Volum der gemischten Lösungen von Salz und Ester gleich der Summe der einzelnen Volume sei. Dies ist natürlich nicht ganz richtig, aber die Abweichung von der Wahrheit ist so klein, dass sie vernachlässigt werden darf. Jetzt schreite ich zur Beschreibung der erhaltenen Resultate. In den nachstehenden Tabellen ist die Zeit t nach dem Anfang der Reaktion in Minuten angeführt. Die zweite und vierte Spalte $C_2 - x$ resp. $C - x$ enthalten die Konzentration des Salzes resp. Esters in 0·01 g-Mol. pro Liter, während die dritte Kolumne x die umgewandelte Menge des Esters in derselben Einheit ausgedrückt enthält. In der letzten Spalte steht die Konstante in willkürlichen Einheiten berechnet. Hier darf es bemerkt werden, dass die ersten wenigen Konstanten immer gemäss der Ableitung der Formel verworfen worden sind. Aus deren Mittelwert ist die charak-

[1]) Journ. für prakt. Chemie (2) **35**, 112. 1887.
[2]) Diese Zeitschr. **1**, 110. 1887.
[3]) Diese Zeitschr. **2**, 564. 1888.

teristische Konstante K berechnet. A repräsentiert die Quantität des freien Alkalis in der Lösung in g-Mol. pro Liter und daneben findet man den Anteil des Salzes, welches bei der betreffenden Temperatur von dem Wasser hydrolysiert worden ist. Es ist wohl denkbar, dass das existierende Gleichgewicht in wässriger Lösung durch Zusatz von Äthylacetat zerstört werden könnte, aber eine Diskussion dieser Frage wird erst später behandelt werden.

Cyankalium.

Dieses Salz wurde in vier verschiedenen Konzentrationen, die annähernd $^1/_1$-, $^1/_4$-, $^1/_{10}$-, $^1/_{40}$-normal waren, untersucht. Die Versuchstemperatur war 24·2°, bei welcher der Geschwindigkeitskoëffizient k für Kali gleich 6.22 zu setzen ist. Bei Anwendung von Nitrophenol als Indikator bietet die Titration der Lösungen keine Schwierigkeit.

0·9474-n. *KCN*.

t	C_2-x	x	$C-x$	
0	94·74	0·00	39·34	
4	93·40	1·34	38·00	
16	92·28	2·46	36·88	$(313)\times 10^{-7}$
30	91·40	3·34	36·00	324
90	88·72	6·02	33·32	385
210	86·40	8·34	31·00	337
353	84·20	10·54	28·80	342
580	81·20	13·54	25·80	378

Mittel $= 353 \times 10^{-7}$

$K = 0{\cdot}000928$.

$A = 0{\cdot}00296$, oder 0·31% hydrolysiert.

0·2348-n. *KCN*.

t	C_2-x	x	$C-x$	
0	23·48	0·00	39·34	
6	22·52	0·96	38·38	
19	21·98	1·50	37·84	$(117)\times 10^{-7}$
34	21·50	1·98	37·36	189
95	20·12	3·36	35·98	219
213	18·68	4·80	34.54	216
347	17·44	6·04	33·30	226
584	15·98	7·50	31·84	226
1394	13·00	10·48	28·86	225
2789	9·82	13·66	25·68	245

Mittel $= 221 \times 10^{-7}$

$K = 0{\cdot}00121$.

$A = 0{\cdot}00168$, oder 0·72% hydrolysiert.

0·0952-n. *KCN*.

t	C_2-x	x	$C-x$	
0	9·52	0·00	48·70	
2	9·23	0·29	48·41	
6	8·87	0·65	48·05	$(251·5)\times10^{-6}$
12·5	8·67	0·85	47·85	123·8
33	8·15	1·37	47·33	126·1
60	7·67	1·85	46·85	131·2
130	6·78	2·74	45·96	145·1
209	6·25	3·27	45·43	133·7
319	5·56	3·96	44·74	141·8
1372	2·93	6·59	42·11	137·6

Mittel $= 133·8\times10^{-6}$

$K = 0·001204$.

$A = 0·00107$, oder 1·12% hydrolysiert.

0·0238-n. *KCN*.

t	C_2-x	x	$C-x$	
0	2·38	0·00	48·70	
2	2·20	0·18	48·52	
4·5	2·10	0·28	48·42	$(449)\times10^{-6}$
8·5	2·00	0·38	48·32	732
22	1·83	0·55	48·15	602
44	1·59	0·79	47·91	683
112	1·17	1·21	47·49	759
191	1·00	1·38	47·32	634
303	0·72	1·66	47·04	765
1351	0·16	2·22	46·48	742

Mittel $= 702·4\times10^{-6}$

$K = 0·001336$.

$A = 0·000557$, oder 2·34% hydrolysiert.

0·0237-n. *KCN*.

t	C_2-x	x	$C-x$	
0	4·73 [1])	0·00 [1])	97·40 [1])	
2	4·42	0·31	97·09	
5	4·11	0·62	96·78	$(1050)\times10^{-6}$
10	3·86	0·87	96·53	(893)
23	3·57	1·16	96·24	728
36	3·26	1·47	95·93	728
60	2·94	1·79	95·61	686
122	2·30	2·43	94·97	720
180	2·02	2·71	94·69	673

Mittel $= 703\times10^{-6}$

$K = 0·001328$.

$A = 0·000553$, oder 2·35% hydrolysiert.

[1]) Konzentr. in 0·005 g-Mol. pro Liter.

Kohlensaures Natrium.

Lösungen von kohlensaurem Natrium lassen sich unter Anwendung von Phenolphthaleïn nicht sehr leicht titrieren. Deshalb habe ich zwei Versuchsreihen gemacht, und da die Flüssigkeit praktisch neutral reagiert, wenn das unveränderte kohlensaure Natrium in saures, kohlensaures Natrium übergeführt worden ist, habe ich die Summe der anscheinlichen Konzentrationen unter $C_2 - x$ in den Tabellen gesetzt. Bei der Berechnung der Quantität des freien Alkalis in den Lösungen von kohlensaurem Natrium wird angenommen, dass k für Ätznatron bei 24·2° gleich 6·23 ist.

0·19-(Mol.)-n. Na_2CO_3.

t	I	II	$C_2 - x$	x	$C - x$	
0	19·00	19·00	38·00	0·00	48·70	
2	18·15	18·10	36·25	1·75	46·95	
4	17·40	17·27	34·67	3·33	45·37	$(150) \times 10^{-6}$
8	16·55	16·65	33·20	4·80	43·90	129
12	15·95	15·99	31·94	6·06	42·64	138
20	15·15	15·15	30·30	7·70	41·00	135
30	14·72	14·74	29·46	8·54	40·16	112
50	13·23	13·26	26·49	11·51	37·19	136
85	11·80	11·95	23·75	14·25	34·45	136
155	10·10	9·97	20·07	17·93	30·77	141

Mittel $= 132{\cdot}4 \times 10^{-6}$

$K = 0{\cdot}01738$.

$A = 0{\cdot}00804$, oder 2·12% hydrolysiert.

0·094-(Mol.)-n. Na_2CO_3.

t	I	II	$C_2 - x$	x	$C - x$	
0	9·40	9·40	18·80	0·00	48·70	
2	9·07	9·05	18·12	0·68	48·02	
4	8·85	8·10	16·95	1·85	46·85	$(625) \times 10^{-6}$
8	7·85	7·60	15·45	3·35	45·35	815
12	7·30	7·25	14·55	4·25	44·45	839
16	6·95	6·90	13·85	4·95	43·75	854
20	6·60	6·62	13·22	5·58	43·12	880
24	6·40	6·35	12·75	6·05	42·65	874
32	5·82	6·08	11·90	6·90	41·80	885
66	5·12	5·10	10·22	8·85	40·12	741

Mittel $= 841 \times 10^{-6}$

$K = 0{\cdot}01954$.

$A = 0{\cdot}00596$, oder 3·17% hydrolysiert.

0·0477-(Mol.)-n. Na_2CO_3.

t	I	II	C_2-x	x	$C-x$	
0	4·77	4·77	9·54	0·00	48·70	
2	4·30	4·33	8·63	0·91	47·79	
4	3·84	3·90	7·74	1·80	46·90	278×10^{-5}
8	3·44	3·50	6·94	2·60	46·10	247
12	3·01	3·18	6·19	3·35	45·35	281
16	2·90	2·96	5·86	3·68	45·02	255
32	2·47	2·25	4·72	4·82	43·88	243
40	2·05	2·07	4·12	5·42	43·28	266
62	1·52	1·60	3·12	6·42	42·28	283
92	1·22	1·24	2·46	7·08	41·62	265

$K = 0·02383$. Mittel $= 265 \times 10^{-5}$

$A = 0·00465$, oder 4·87% hydrolysiert.

0·0238 (Mol.)-n. Na_2CO_3.

t	I	II	C_2-x	x	$C-x$	
0	2·38	2·38	4·76	0·00	48·70	
2	1·95	2·25	4·20	0·56	48·14	
4	1·75	1·80	3·55	1·21	47·49	634×10^{-5}
8	1·35	1·53	2·88	1·88	46·82	676
12	1·22	1·23	2·45	2·31	46·39	698
16	1·10	1·17	2·27	2·49	46·21	613
20	1·02	1·07	2·09	2·67	46·03	579
28	0·75	0·85	1·60	3·16	45·54	665
56	0·49	0·41	0·90	3·86	44·84	656

$K = 0·02586$. Mittel $= 646 \times 10^{-5}$

$A = 0·00338$, oder 7·10% hydrolysiert.

Karbolsaures Kalium.

Phenol verhält sich wie eine schwache Säure und bildet mit Ätzkali ein krystallinisches Salz. Die Lösungen dieses Salzes waren in der Weise hergestellt, dass äquivalente Lösungen von Kali und Phenol vermischt und dann weiter mit der nötigen Menge Wasser verdünnt wurden. Als Indikator erwies sich Nitrophenol als zweckmässig. Die Versuche mit diesem Salze waren bei der Temperatur 24·1° ausgeführt, wobei 6·19 als Wert von k für Kali bei dieser Temperatur in Anwendung gekommen ist. In den Tabellen steht unter $C_2 - x$ der Mittelwert aus zwei Reihen von Versuchen I und II.

0·0962-n. C_6H_5OK.

t	I	II	C_2-x	x	$C-x$	
0	9·62	9·62	9·62	0·00	48·70	
2	8·80	8·80	8·80	0·82	47·88	
4	8·30	8·20	8·25	1·37	47·33	$(133) \times 10^{-5}$
6	8·03	8·00	8·01	1·61	47·09	107

t	I	II	C_2-x	x	$C-x$	
8	7·81	7·77	7·79	1·83	46·87	101
10	7·66	7·60	7·63	1·99	46·71	95
12	7·45	7·43	7·44	2·18	46·52	92
16	7·09	7·09	7·09	2·56	46·17	99
22	6·75	6·71	6·73	2·89	45·81	97
30	6·20	6·10	6·15	3·47	45·23	109

Mittel $= 101 \times 10^{-5}$

$K = 0{\cdot}00925$.

$A = 0{\cdot}002936$, oder 3·05% hydrolysiert.

0·0195-n. C_6H_5OK.

t	I	II	C_2-x	x	$C-x$	
0	3·90[1])	3·90[1])	3·90[1])	0·00[1])	97·40[1])	
2	3·15	3·10	3·12	0·78	96·62	
4	2·78	2·80	2·79	1·11	96·29	567×10^{-5}
5	2·60	2·67	2·64	1·26	96·14	611
6	2·49	2·54	2·52	1·38	96·02	627
8	2·27	2·27	2·27	1·63	95·77	(704)
12	2·10	2·04	2·07	1·83	95·57	596
16	1·88	1·86	1·87	2·03	95·37	578
20	1·66	1·64	1·65	2·25	95·15	613
25	—	1·46	1·46	2·44	94·96	616
30	—	1·29	1·29	2·61	94·79	629

Mittel $= 605 \times 10^{-5}$

$K = 0{\cdot}00939$.

$A = 0{\cdot}001305$, oder 6·69% hydrolysiert.

Borax.

Es waren mehrere Versuche mit dieser Substanz angestellt, aber die Resultate waren nicht so befriedigend, als man hätte wünschen können. Die Hauptschwierigkeit bestand darin, dass ein passender Indikator nicht aufgefunden werden konnte. Nachdem ich ungefähr zwanzig auf ihre Angemessenheit untersuchte, habe ich dem Lackmus den Vorzug gegeben. Um besser titrieren zu können, stellte ich eine Lösung von Lackmus mit einer bestimmten Purpurfarbe dar, und dann liess ich Säure zu der untersuchenden Lösung zufliessen, bis sie eben dieselbe Farbe zeigte. Ich führe nur eine einzige Reihe von Versuchen mit Borax an, um einen Begriff des Betrages der Hydrolyse in seinen Lösungen zu liefern.

Versuchstemperatur 24·2°.

Spezifischer Geschwindigkeitskoëffizient für Ätznatron 6·23.

[1]) Konzentr. in 0·005 g-Mol. pro Liter.

0·0293 (Mol.)-n. $Na_2B_4O_7$.

t	$C_2 - x$	x	$C - x$	
0	5·85	0·00	48·70	
4	5·82	0·03	48·67	
8	5·72	0·13	48·57	$(30) \times 10^{-6}$
30	5·55	0·30	48·40	(22)
188	4·10	1·75	46·95	120
1190	2·73	3·12	45·58	86
2885	1·40	4·45	45·25	95
4375	0·95	4·85	43·85	94

Mittel $= 99 \times 10^{-6}$

$K = 0·00050$.

$A = 0·000738$, oder 0·92 % hydrolysiert.

Einfluss der Verdünnung auf die Hydrolyse.

Nachstehende Tabelle enthält die allgemeinen Resultate der vorhergehenden Versuche und lässt den Einfluss der Verdünnung erkennen.

In der ersten Kolumne steht die Konzentration des Salzes, in der zweiten die Quantität des freien Alkalis in der Lösung in g-Mol. pro Liter ausgedrückt und in der letzten der Betrag der Hydrolyse.

Konzentration des Salzes	A	Hydrolyse
0·9474-n. KCN	0·00296	0·31 %
0·2348 „	0·00168	0·72 „
0·0952 „	0·00107	1·12 „
0·0238 „	0·000557	2·34 „
0·1900-n. (Mol.) Na_2CO_3	0·00804	2·12 „
0·0940 „	0·00596	3·17 „
0·0477 „	0·00465	4·87 „
0·0238 „	0·00338	7·10 „
0·0962-n. C_6H_5OK . . .	0·00294	3·05 „
0·0195 „	0·00131	6·69 „
0.0293-n.(Mol.)$Na_2B_4O_7$	0·00074	0·92 „

Unter den vier schon untersuchten Körpern wird das kohlensaure Natrium am meisten zersetzt. Aus der obigen Tabelle lässt sich die folgende Regelmässigkeit leicht erkennen. Die Menge des freien Alkalis, welche in den Salzlösungen zugegen ist, ist annähernd proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration des Salzes. Je grösser die Verdünnung, desto näher wird diese Regelmässigkeit der Wahrheit entsprechen. Zwischen den zwei stärksten Lösungen von Cyankalium befindet sich eine Abweichung von ungefähr 13 %, während für die verdünntesten diese Abweichung auf ca. 4 % reduziert wird. Trägt man die Verdünnungen als Ordinate, den hydrolysierten Anteil des

Salzes als Abscissen in ein Koordinatensystem ein, so erhält man Kurven, wie in nachstehender Figur abgebildet sind.

Aus diesen Kurven kann man sogleich ermitteln, wieviel Salz bei irgend einer Verdünnung hydrolysiert wird. Z. B. geht aus Fig. 1 hervor, dass in einer $^1/_{20}$-n. Lösung von Cyankalium ungefähr 1·63 % hydrolysiert wird. Nach dem obigen Gesetz berechnet gelangt man zu 1·58 %, also ist die Annäherung eine ziemlich gute.

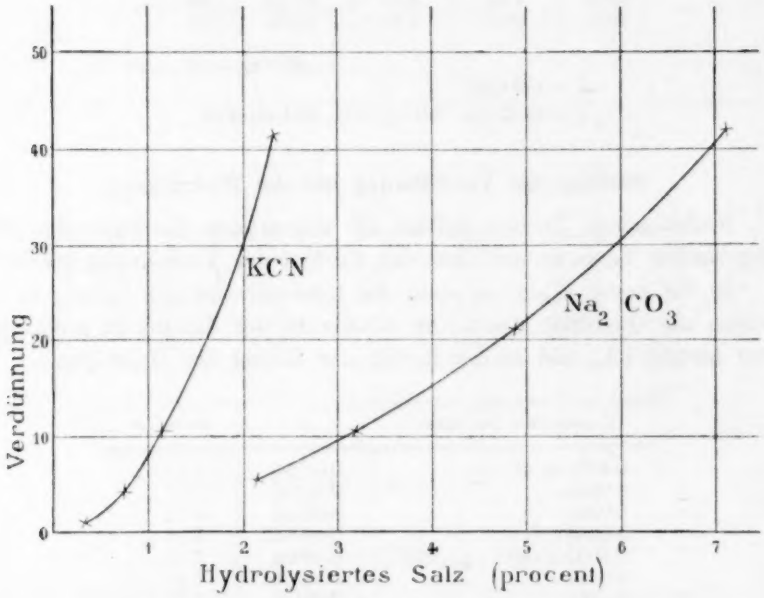


Fig. 1.

Wäre nun das Salz selbst die Ursache der Verseifung des Esters, so müsste die Reaktionsgeschwindigkeit, welche proportional der Menge der freien Basis in der Lösung ist, annähernd proportional der Konzentration des Salzes sein. Sie ist aber annähernd proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration gefunden worden; daraus folgt, dass das Salz selbst keine wichtige Rolle bei der Verseifung des Esters spielen kann.

Obige Regelmässigkeit lässt sich aus der Theorie erwarten. Nehmen wir wieder den Fall des Cyankaliums auf, und lassen wir wie früher die Dissociationsgrade ausser Betracht, dann folgt:

$$KOH + HCN \rightleftarrows KCN + HOH,$$

$$x.x = K(C_2 - x),$$

wo C_2 die anfängliche Konzentration des Cyankaliums bedeutet und x den Anteil desselben, welcher hydrolysiert worden ist. Ist x gegen C_2 sehr klein, dann wird:

$$x = K_1 \sqrt{C_2},$$

d. h. die Menge des freien Kalis ist der Quadratwurzel aus der Konzentration des Cyankaliums proportional.

Es ist schon längst bekannt, dass gewisse Salze durch Wasser zersetzt werden, aber nur in sehr wenigen Fällen ist der Betrag der Hydrolyse gemessen worden. Es ist allerdings wahr, dass man auch die Grösse der Hydrolyse mutmasslich geschätzt hat, aber nicht immer mit grossem Erfolg. Z. B. ist es aus Messungen der Neutralisationswärme der Blausäure mit Ätznatron[1]) angenommen worden, dass eine Lösung von Cyannatrium nur ein Fünftel dieses Salzes enthält, während vierfünftel davon in freie Basis und Säure zersetzt werden. Die obigen Versuche zwingen mich anzunehmen, dass in einer 0·1-n. Lösung von Cyankalium nur ungefähr 1 % in dieser Weise hydrolysiert wird. Die Resultate, welche J. Thomsen[2]) bei der Neutralisation eines Moleküls Ätznatron mittels n. Mol. der Blausäure erhalten hat, sind folgende:

n	$NaOH.Aq.nHCNAq$
½	13·68 Kalorien
1	27·66 „
2	27·92 „

Diese Zahlen zeigen, dass die entwickelte Wärme proportional der zugesetzten Blausäure wächst, bis äquivalente Mengen von Säure und Basis zugegen sind. Ein Säureüberschuss bringt dann nur eine sehr kleine Änderung in der Neutralisationswärme hervor. Nun offenbar müsste man daraus schliessen, dass das erste Äquivalent der Säure beinahe völlig mit der Basis verbunden ist. Die Ursache der unvollständigen Verbindung findet ihre Erklärung in der Massenwirkung des Wassers — kurz es scheint, dass nur ein sehr kleiner Anteil, vermutlich ungefähr 1 % des Cyannatriums, durch das Wasser hydrolysiert worden ist. Dies bestätigt das Resultat, welches ich aus einer ganz verschiedenen Methode erhalten habe. Nach H. Rose[3]) soll Borax in ziemlich verdünnter Lösung beinahe gänzlich in Säure und Basis zersetzt werden. Diese Behauptung ist auch gar nicht zutreffend, da es oben gezeigt worden ist, dass die Hydrolyse weniger als 1 % in 0·0293 (Mol.)-n.

[1]) Siehe Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 187.
[2]) Thermochem. Untersuch. I, 161. [3]) Jahresber. 1852, 311.

Lösung beträgt. Eine Lösung, in welcher Borax gänzlich hydrolysiert ist, müsste ungeheuer verdünnt werden. Ein sehr interessanter Versuch, welcher die Zersetzung des Borax dem Auge sichtbar macht, rührt von Rose her. Man setzt nämlich zu konzentrierter Boraxlösung so viel einer durch Essigsäure geröteten Lackmustinktur zu, bis die rote Farbe derselben grösstenteils, aber nicht völlig verschwindet, und verdünnt dann das ganze mit Wasser. Die bisher noch deutlich sichtbare rote Färbung geht dann in Blau über. Joulin[1]) konnte diesen Farbenwechsel nicht beobachten und hat übrigens zu zeigen versucht, dass das Wasser keinen zersetzenden Einfluss auf die Salze ausübt; ohne Zweifel ist er zu diesem Schluss zu schnell gekommen und Rose hat wenigstens qualitativ ganz recht.

Trinatrium-Phosphat.

Ein vorläufiger Versuch mit einer 0·019-(Mol.)-n. Lösung dieses Salzes zeigte, dass die Reaktionsgeschwindigkeit verglichen mit denen der anderen Salzlösungen ungeheuer gross war und zwar der Reaktionsgeschwindigkeit für reines Ätznatron näherte. Daraus zieht man den Schluss, dass die untersuchte Lösung beinahe vollständig in dieser Weise hydrolysiert wurde, also

$$Na_3PO_4 + HOH = Na_2HPO_4 + NaOH.$$

Die Formeln, welche wir vorher benutzt haben, stehen uns nicht mehr zur Verfügung, da sie von dem Umstand abhängen, dass A sehr klein gegen x ist. Dies ist nicht mehr der Fall, daher ist die Gleichung (3) nicht mehr anwendbar.

Die allgemeine Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(C_1 - x)\,(C - x)$$

wird

$$\frac{dx}{dt} = k\mu(C_2 - x)\,(C - x), \qquad (8)$$

wenn wir die Konzentration der Basis mit derjenigen des Salzes vertauschen und statt k, $k\mu$ schreiben, wo μ einen Faktor darstellt, welcher das Verhältnis der anwesenden Natronmenge zu der, welche zugegen sein würde, wenn die Hydrolyse von einem der Natriumatome vollständig wäre, angiebt.

Die Gleichung (8) liefert nach Integration die Lösung:

$$\frac{1}{C - C_2}\log\text{nat}\frac{C_2 - x_0}{C_2 - x_1} - \frac{1}{C - C_2}\log\text{nat}\frac{C - x_0}{C - x_1} = k\mu(t_1 - t_0)$$

[1]) Bull. Soc. Chim. de Paris (2) **19**, 344. 1873.

oder

$$\log \frac{C_2 - x_0}{C_2 - x_1} - \log \frac{C - x_0}{C - x_1} = 0{\cdot}4343\, k\mu\, (t_1 - t_0)\, (C - C_2), \qquad (9)$$

aus welcher wir μ zur Zeit t_1 berechnen können. Den anfänglichen Wert von μ kann man am leichtesten graphisch ableiten, indem man die verschiedenen Werte von μ als Ordinate, die Zeiten t als Abscissen in ein Koordinatensystem einträgt. Der Punkt, wo die Kurve die y-Axe ($t = 0$) schneidet, giebt den anfänglichen Wert von μ an.

Versuche haben gezeigt, dass Na_2HPO_4 sehr wenig hydrolysiert ist. Lassen wir dies also ausser Betracht, und nehmen wir an, dass die Gleichung

$$Na_3PO_4 + HOH = Na_2HPO_4 + NaOH$$

die Quantität des Natrons, welche überhaupt in der Lösung gebildet werden kann, darstellt; dann entspricht 100 μ der prozentischen Menge des Natrons, welche in der Lösung thatsächlich existiert.

Nachstehende Versuche waren mit einer 0·01905-(Mol.)-n. Lösung des Trinatrium-Phosphats bei 24·2° ausgeführt. Bei dieser Temperatur ist der Geschwindigkeitskoëffizient für reines Natron gleich 6·28 zu setzen.

Phenolphthaleïn ist als Indikator angewandt worden, und ist es zu bemerken, dass in diesem Falle die Konzentration in 0·005 g-Mol. pro Liter ausgedrückt ist.

0·01905 (Mol.)-n. Na_3PO_4.

t	I	II	$C_2 - x$	x	$C - x$	μ
0	3·81	3·81	3·81	0·00	4·87	
2	2·93	2·95	2·94	0·87	4·00	0·945
4	2·41	2·45	2·43	1·38	3·49	0·882
6	2·06	2·03	2·04	1·77	3·10	0·873
8	1·82	1·77	1·79	2·02	2·85	0·831
10	1·58	1·55	1·56	2·25	2·62	0·827
12	1·35	1·40	1·37	2·44	2·43	0·827
16	1·12	1·14	1·13	2·68	2·19	0·788
20	0·91	0·94	0·93	2·88	1·99	0·780
24	0·79	0·80	0·79	3·02	1·85	0·764
30	0·63	0·66	0·64	3·17	1·70	0·738

Wäre die Hydrolyse genau durch die Gleichung

$$Na_3PO_4 + HOH = Na_2HPO_4 + NaOH$$

repräsentiert, dann müsste μ im Anfang gleich 1·00 sein. Aus der letzten Spalte der Tabelle geht es schon hervor, dass die Gleichung annähernd richtig ist. Den anfänglichen Wert von μ findet man aus der Kurve Fig. 2.

Im Anfang beträgt μ mindestens 0·98, d. h. wenigstens 98 % von einem der Natriumatome in Na_3PO_4 existiert in einer 0·01905-(Mol.)-n. Lösung bei 24·2° als freies Natron. Mit anderen Worten, obgleich Trinatriumphosphat sich in dem festen Zustand erhalten lässt, ist es doch in verdünnter Lösung grösstenteils in Na_2HPO_4 und $NaOH$ zerlegt. Dies stimmt mit den Resultaten von Berthelot und anderen auf das Beste überein und verdient die Betrachtung der Anhänger der sogenannten Hydrattheorie der Lösung.

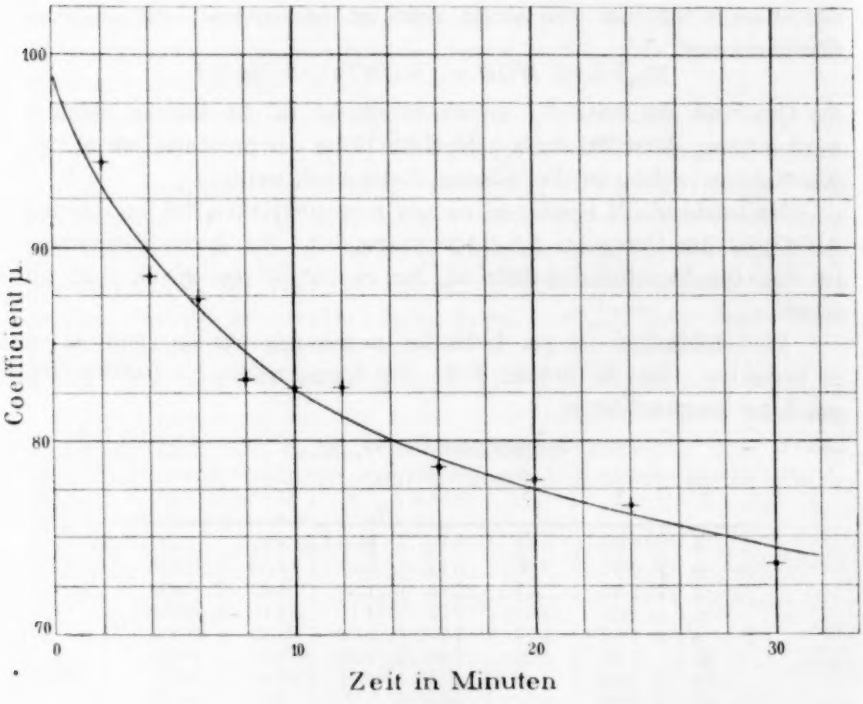


Fig. 2.

Es ist schon früher betont worden, dass Na_2HPO_4 sehr wenig hydrolisiert wird. Dieses Salz verhält sich etwas anders wie die übrigen. Seine Lösung, anfangs alkalisch, reagiert bei fortschreitender Verseifung neutral und schliesslich sauer. Um einen Vergleich mit Na_3PO_4 zu gestatten, war folgende Versuchsreihe mit einer 0·05-(Mol.)-n. Lösung von Na_2HPO_4 bei 24·2° angestellt. Das Salz war von Kahlbaum bezogen und die wässerige Lösung besass eine schwache alkalische Reaktion. Als Indikator habe ich Phenolphthaleïn benutzt.

Der Titer des Versuchsgemisches, während der Verseifung, war der folgende:

0·05 (Mol.)-n. Na_2HPO_3.

Zeit	Titer	
Min.		
0	0·06	$^1/_{200}$ g-Molekel pro Liter (alkalisch)
2	0·04	" " "
5	0·00	Neutral.
32	0·06	$^1/_{100}$ g-Molekel pro Liter (sauer)
120	0·10	" " "
226	0·15	" " "
380	0·17	" " "
1380	0·30	" " "
2815	0·41	" " "
4500	0·52	" " "

Im Anfang enthält die Lösung 0·0003 g-Mol. freies Natron pro Liter. Der Fall ist sehr verwickelt, aber vielleicht findet die Anwesenheit dieses Alkalis ihre Erklärung in einer Beimengung von etwas Trinatrium-Phosphat. Es giebt aber in der Lösung durch die Hydrolyse von Na_2HPO_4 noch eine minimale Menge von freiem Alkali. Man darf jedoch nicht viel Gewicht auf folgenden Versuch, es zu bestimmen, legen. Ich führe die Resultate hier an, nur um zu zeigen, dass es in der Lösung überhaupt sehr wenig Alkali giebt. Die Berechnung geschah mittels Gleich. (6) und (7). Natürlich misst man in diesem Falle die Quantität x direkt. Die anfänglichen Konzentrationen des Salzes resp. Esters betrugen 4·76 resp. 48·76 in der gewöhnlichen Einheit ausgedrückt.

Gehen wir von dem Punkte aus, wo das Gemisch neutral reagiert, so können wir folgende Tabelle aufstellen und daraus die Menge des freien Alkalis in der Lösung, wo diese anscheinend neutral reagierte, berechnen. Diese Quantität, wie gesagt, ist vielleicht durch die Hydrolyse von Na_2HPO_4 verursacht, während das freie durch direkte Titration bestimmte Alkali wahrscheinlich von beigemengtem Na_3PO_4 herrührt.

t	C_2-x	x	$C-x$	
0	4·76	0·00	48·70	
27	4·70	0·06	48·64	
115	4·66	0·10	48·60	64×10^{-8}
221	4·61	0·15	48·55	(86)
375	4·59	0·17	48·53	65
1375	4·46	0·30	48·40	56
2810	4·35	0·41	48·29	55
4495	4·24	0·52	48·18	54
				Mittel $= 59 \times 10^{-8}$

$K = 0{\cdot}00000236$.
$A = 0{\cdot}000033$, oder 0·07 % hydrolysiert.

Die freie Basis (mittelst Titration) beträgt 0·63 %, die mittelst Verseifungsgeschwindigkeit gemessene 0·07 %. Es ist also ganz klar, dass die totale Quantität des freien Alkalis, mit demjenigen in einer Lösung von Na_3PO_4 verglichen, sehr klein ist.

Essigsaures Natrium.

Nachdem der Betrag der Hydrolyse bei Salzen der allerschwächsten Säuren gemessen worden war, schien es wünschenswert, einen analogen Versuch mit dem Salz einer stärkeren Säure, z. B. Essigsäure, zu machen Zu diesem Zwecke habe ich eine 0·0952-n. Lösung von essigsaurem Natrium untersucht. In diesem Falle ändern sich die Konzentrationen von Säure und Ester so wenig während des Reaktionsverlaufes, dass man sich dieses Umstandes bedienen kann, um die Gleichung (5) ohne wesentlichen Fehler in folgende zu transformieren:

$$\frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{48{\cdot}49} \cdot \frac{1}{6{\cdot}23} = \frac{9{\cdot}316\,K}{x},$$

worin $C_2 - x$ resp. $C - x$ durch deren Mittelwerte 9·316 resp. 48·49 ersetzt sind, welche aus einer Versuchsreihe bei 24·2°, wo $k = 6{\cdot}23$ ist, gefunden wurden.

Nach Integration liefert obige Gleichung die Lösung:

$$6{\cdot}23 \times 48{\cdot}49 \times 6{\cdot}316 \times K = \frac{x_1^{\,2} - x_0^{\,2}}{t_1 - t_0}.$$

Aus K lässt sich A, die anfängliche Menge des freien Alkalis in der Lösung, sehr leicht aus Gleichung (7) in g-Mol. pro Liter berechnen.

In folgender Tabelle ist x der Mittelwert aus zwei übereinstimmenden Versuchsreihen. Die Titrationen waren sorgfältig mit Hilfe von Phenolphthaleïn als Indikator ausgeführt.

0·0952-n. CH_3COONa.

t	$C_2 - x$	x	$C - x$	
0	9·52	0·000	48·70	
1224	9·46	0·060	48·64	
3952	9·455	0·065	48·635	
6882	9·385	0·135	48·565	$2{\cdot}58 \times 10^{-6}$
21252	9·20	0·320	48·380	4·93
25550	9·20	0·320	48·380	4·06
34160	9·165	0·355	48·345	3·72
41290	9·14	0·380	48·325	3·51

Mittel = 9·316. Mittel = 48·49. Mittel = $3{\cdot}76 \times 10^{-6}$

$K = 0{\cdot}0000000668$.

$A = 0{\cdot}00000798$, oder 0·008 % hydrolysiert.

Nach diesen Messungen wird es also ersichtlich, dass in einer ca. zehntelnormalen Lösung des essigsauren Natriums weniger als ein hundertstel % des Salzes in freie Säure und Basis zersetzt wird.

Es ist schon früher betont worden, dass die freien schwachen Säuren keinen merklichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben. Dies ist auch bei Natriumacetat wahr, wo die freie Essigsäure sowohl durch Hydrolyse als durch Verseifung des Äthylacetats gebildet wird: Arrhenius[1]) hat den Dissociationsgrad der Essigsäure bei Zusatz von Natriumacetat sehr eingehend untersucht und hat gezeigt, dass bei Anwesenheit grösserer Mengen ihrer Salze der Dissociationsgrad verschwindend klein wird.

Man sieht aus der Tabelle, dass die Versuche mit essigsaurem Natrium ziemlich lange Zeit gedauert haben. Um zu sehen, ob das Wasser selbst eine wichtige Rolle spiele, habe ich einen parallelen Versuch mit reinem Wasser gemacht; aber nach ungefähr drei Wochen reagierte das Wasser nur schwach sauer. Wenn nun reines Wasser, da es wenig dissociiert ist, einen so unmerklichen Einfluss ausübt, können wir leicht einsehen, dass Wasser bei Anwesenheit eines stark dissociierten Salzes wie Natriumacetat einen Effekt hervorbringen wird, welcher fast unendlich klein wird.

Einfluss des Esters auf das existierende Gleichgewicht.

Sämtliche oben angeführte Folgerungen über die Hydrolyse in wässrigen Salzlösungen sind unter der Voraussetzung gemacht, dass das Gleichgewicht

$$KCN + HOH \rightleftarrows HCN + KOH$$

bei Anwesenheit kleiner Mengen von Äthylacetat nicht zerstört wird. Um diese Annahme zu rechtfertigen habe ich einige Versuche in der Weise gemacht, dass die Konzentration des Esters abgeändert wurde, während diejenige des Salzes annähernd konstant blieb.

Brächte nun der Ester eine Änderung in dem Gleichgewicht hervor, so müsste man erwarten, dass eine Änderung der Konzentration des Esters eine entsprechende Variation in dem Betrag des hydrolysierten Salzes hervorbringen würde.

Folgende Tabellen enthalten die Resultate der Versuche mit einer annähernd 0·1-n. Lösung von Cyankalium bei 25·0°, wo $k = 6{\cdot}54$ zu setzen ist.

[1]) Diese Zeitschr. 5, 2. 1890.

I. Konzentration des Esters = 0·4870 g-Mol. pro Liter.

t	$C_2 - x$	x	$C - x$	
0	10·08	0·00	48·70	
2	9·70	0·38	48·32	
6	9·46	0·62	48·08	$(100) \times 10^{-6}$
10	9·20	0·88	47·82	143
20	8·81	1·27	47·43	153
40	8·38	1·70	47·00	142
84	7·70	2·38	46·32	141
152	7·00	2·08	45·62	140
264	6·20	3·88	44·82	137
1484	2·90	7·18	41·52	139

Mittel $= 142 \times 10^{-6}$

$K = 0{\cdot}001305$.

$A = 0{\cdot}00114$, oder 1·13% KCN hydrolysiert.

II. Konzentration des Esters = 0·2005 g-Mol. pro Liter.

t	$C_2 - x$	x	$C - x$	
0	10·38	0·00	20·05	
2	10·20	0·18	19·87	
6	9·99	0·39	19·66	$(27) \times 10^{-6}$
12	9·77	0·61	19·44	(36)
27	9·41	0·97	19·08	39
63	8·90	1·48	18·57	40
131	8·26	2·12	17·93	42
243	7·67	2·71	17·34	39
1463	4·85	5·53	14·52	41
1683	4·56	5·82	14·23	42

Mittel $= 40 \times 10^{-6}$

$K = 0{\cdot}00151$.

$A = 0{\cdot}00124$, oder 1·20% KCN hydrolysiert.

III. Konzentration des Esters 0·1013 g-Mol. pro Liter.

t	$C_2 - x$	x	$C - x$	
0	10·49	0·00	10·13	
2	10·40	0·09	10·04	
10	10·16	0·33	9·80	$(103) \times 10^{-8}$
37	9·66	0·83	9·30	130
104	9·19	1·30	8·83	143
215	8·57	1·92	8·21	160
1435	6·40	4·09	6·04	164
1655	6·26	4·23	5·90	150

Mittel $= 149 \times 10^{-8}$

$K = 0{\cdot}00148$.

$A = 0{\cdot}00124$, oder 1·18% KCN hydrolysiert.

In der nächsten Tabelle sind die Resultate zusammengestellt.

Konzentr. Ester	K	A	KCN hydrolysiert
0·4870	0·00131	0·00114	1·13 %
0·2005	0·00151	0·00124	1·20 „
0·1013	0·00148	0·00124	1·18 „

Aus diesen Zahlen folgt es unmittelbar, dass die Konzentration des Esters keinen messbaren Einfluss auf das Gleichgewicht ausübt, da die Ziffern in der letzten Spalte sich unregelmässig verteilen. Die Abweichungen rühren wahrscheinlich aus Versuchsfehlern her. Der Mittelwert ist 1·17 und die grösste Abweichung beträgt weniger als 5 %.

Résumé.

Die allgemeinen Resultate dieser Untersuchung lassen sich folgendermassen kurz zusammenfassen.

1. Es ist gezeigt worden, wie man den Betrag der Hydrolyse in wässerigen Salzlösungen aus Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit, mit welcher Äthylacetat von den Salzlösungen verseift wird, bestimmen kann.

2. Folgende Salze waren untersucht. Die Zahlen geben den Anteil des Salzes an, welcher in ungefähr 0.1-(Mol.)-n. Lösung zwischen 24—25° hydrolysiert wird.

KCN	1·12	%
Na_2CO_3	3·17	„
C_6H_5OK	3·05	„
$Na_2B_4O_7$ (ca.)	0·5	„
CH_3COONa	0·008	„

3. Wenn die Salze nicht sehr viel hydrolysiert sind, so ist die Menge des freien Alkalis in der Lösung annähernd proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration.

4. Man ist kaum berechtigt zu sagen, dass Trinatriumphosphat in verdünnter Lösung existiert; da es beinahe vollständig im Sinne der Gleichung

$$Na_3PO_4 + HOH = Na_2HPO_4 + NaOH$$

hydrolysiert ist.

5. Die Anwesenheit kleiner Mengen des Äthylacetats übt keinen merklichen Einfluss auf das Gleichgewicht

$$KCN + HOH \rightleftarrows KOH + HCN$$

in wässriger Lösung aus.

Beiträge zur Theorie der wässerigen Lösungen von Salzgemischen.

Von

Leo Liebermann und **Stefan Bugarszky.**

Werden zwei Salze mit verschiedenem Metall und verschiedenem Säurerest in Wasser gelöst, so bleiben sie entweder unverändert nebeneinander, indem sie aufeinander keine chemische Wirkung ausüben, oder sie setzen sich zum Teil zu zwei neuen Salzen um.

Was die erste dieser bei oberflächlicher Betrachtung denkbaren Annahmen anbelangt, so kann dieselbe vom heutigen Standpunkt der Wissenschaft als unzutreffend erklärt werden. Diese Auffassung wurde in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts vom schwedischen Chemiker Bergmann in die Wissenschaft eingeführt. Nach Bergmann sollten nämlich, wenn zwei Salze, wie MX und NY, gelöst werden, und wenn die Affinität des Metalles M zu X grösser ist als die zu Y, und umgekehrt die Affinität von N zu Y grösser ist als die zu X, die zwei Salze MX und NY unverändert nebeneinander in der Lösung existieren, ohne dass die geringste Menge der möglichen Salze NX und MY gebildet werde.

Die zweite Auffassung hat seit dem Erscheinen von Berthollets klassischer Arbeit: „Essai de statique chimique" mehr und mehr Anhänger gefunden, und wurde nach den Versuchen von Guldberg und Waage, Thomson, Ostwald, Than, R. Hoffmann und anderen in der Wissenschaft allgemein als wahrscheinlich angenommen.

Als jedoch Arrhenius die Theorie der elektrischen Dissociation aufstellte, erlitten unsere Anschauungen über die wässerigen Lösungen eine gründliche Umgestaltung. Nach dieser Theorie müssen wir die Salze in (genügend verdünnter) wässeriger Lösung in ihre Ionen dissociiert denken, und zwar in unserem Falle in vier Ionen, neben welchen in praktisch zu vernachlässigender Menge die Salzmoleküle MX, MY, NX und NY bestehen bleiben.

Es würde zu weit führen, hier auf die Begründung der einen oder der anderen der jetzt herrschenden zwei Auffassungen näher einzugehen;

es sei bloss darauf hingewiesen, dass bei passender Anordnung Diffusionsversuche darüber Aufschluss geben können, ob in wässeriger Lösung unter den oben erwähnten Umständen viererlei Salze — oder, im wesentlichen, viererlei Ionen anzunehmen sind.

Wenn wir, um gleich einen konkreten Fall vor Augen zu haben, ein g-Molekül Chlornatrium und ein g-Molekül Natriumnitrat zu einem Liter lösen und diese Lösung (Lösung *A*) mit einer solchen in Oberflächenberührung bringen, die in einem Liter ein g-Molek. Chlornatrium (Lösung *B*) enthält, so wird in dem Falle, wenn die Salze in der Lösung *A* teilweise ihre Bestandteile ausgetauscht haben, also neben Chlornatrium und Kaliumnitrat auch Kaliumchlorid und Natriumnitrat gebildet worden sind, das Chlornatrium aus der Lösung *B* in die Lösung *A* hinüberdiffundieren, da ja zufolge der erwähnten Reaktion der Chlornatriumgehalt der letzteren abgenommen hat, und die durch den entstandenen Konzentrationsunterschied geweckte osmotische Kraft das Chlornatrium von *B* zu *A* hinübertreibt. Andererseits muss das gebildete Chlorkalium von *A* zur Lösung *B* wandern. Da nun die Diffusionsgeschwindigkeiten des Chlornatriums und des Chlorkaliums verschieden sind, muss der Chlorgehalt der Lösungen durch die Diffusion eine Änderung erleiden.

Nehmen wir aber mit Arrhenius an, dass die Salze in wässeriger Lösung dissociieren, also im oben erwähnten Falle (zum grössten Teil) als *Na*, *Cl*, *K* und NO_3-Ionen in der Flüssigkeit enthalten sind, so muss, da sich der Gehalt der Lösung *A* von Chlor- (und Natrium-)Ionen von jenem der Lösung *B* an denselben Ionen nicht unterscheidet und demnach keine Konzentrationsdifferenz veranlasst, während der Dauer der Diffusion der Chlor- (und Natrium-)Gehalt der beiden Lösungen konstant bleiben.

Das Studium der Konzentrationsänderungen der einzelnen Bestandteile während der Diffusion giebt uns daher ein Mittel an die Hand, um zur Festigung der älteren (viererlei Salze) oder der neueren (viererlei Ionen) Auffassung beizutragen.

Erste Versuchsreihe. Die eine Lösung enthielt in einem Liter ein g-Molekül Chlornatrium und eine äquivalente Menge Kaliumnitrat, die zweite war eine normale Kochsalzlösung. Wie leicht ersichtlich, besteht die Hauptsache darin, dass der Chlorgehalt der beiden Lösungen vollkommen identisch sei. Zu diesem Zwecke stellten wir die Lösungen auf folgende Weise her. Von einer ungefähr doppelt normalen Kochsalzlösung wurden mittels eines Halbliterkolbens (Kolben *a*) 500 ccm in einen Literkolben (Kolben *A*) überführt, ein g-Molekül Kaliumnitrat zu-

gesetzt und nach erfolgter Lösung und nachdem die Flüssigkeit die Temperatur 15° C. angenommen hatte, bis zur Marke verdünnt. Dann wurden mit demselben Halbliterkolben (Kolben *a*) abermals 500 ccm derselben Kochsalzlösung gemessen und im Kolben *A* auf einen Liter verdünnt. So liess es sich erreichen, dass die beiden Lösungen in gleichen Volumen gleiche Chlormengen enthielten.

Der zu unseren Diffusionsversuchen verwendete Apparat war sehr einfach. Er bestand aus einem inneren Gefäss von Pulverglasform, welches die konzentriertere Lösung enthielt, und einem äusseren Cylinderglase, in welches die verdünntere Lösung kam und in welches das innere Gefäss gesetzt wurde.

Auf solche Weise konnte der Gebrauch von Pergament, tierischer Blase und ähnlichen Diaphragmen vermieden werden. Die Einstellung zum Versuche geschah auf folgende Weise:

Das innere Gefäss wurde mit der bezüglich des Chlornatriums und Kaliumnitrats normalen Lösung bis zum unteren Rand des Halses gefüllt und dann darüber mittelst einer Pipette vorsichtig so viel von der die äussere Flüssigkeit bildenden normalen Kochsalzlösung geschichtet, dass das Gefäss bis zum Rande gefüllt war. In das äussere Gefäss war vorher so viel Kochsalzlösung gegeben worden, dass diese nach dem Einsetzen des inneren Gefässes bis an den oberen Rand desselben reichte, und nun wurde mittels einer Pipette vorsichtig noch Kochsalzlösung darüber geschichtet, bis diese gut zwei Finger hoch den oberen Rand des inneren Gefässes bedeckte. Der so zusammengestellte Apparat wurde, um das Verdunsten der Flüssigkeit zu hindern, bedeckt und an einen ruhigen Ort gestellt, wo er keinen Erschütterungen ausgesetzt war.

Auf diese Weise wurden gleichzeitig mehrere Apparate zusammengestellt und deren Inhalt nach verschieden langem Stehen untersucht.

Das Herausholen des inneren Gefässes geschah mit der nötigen Vorsicht, indem es noch im äusseren Gefässe mit einer Glasplatte sorgfältig geschlossen und dann herausgehoben wurde; der Inhalt derselben wurde nun in ein Cylinderglas gethan und innig gemengt. Die zu analysierenden Flüssigkeitsquoten wurden immer der Flüssigkeit des inneren Gefässes entnommen, und zwar mit derselben 10 ccm-Pipette, deren Volumen sich beim Kalibrieren zu 9·948 ccm ergab.

Die Resultate der Analyse geben wir im folgenden.

Analyse der ursprünglichen inneren Lösung:

10 (resp. genauer 9·948) ccm der ursprünglich inneren Lösung gaben 1·4101 g Chlorsilber.

Aus der gleichen Menge äusserer Lösung erhielten wir 1·4192 g Chlorsilber.

Dass die Analyse der inneren und der äusseren Flüssigkeit einen etwas abweichenden, und zwar die innere Flüssigkeit einen etwas geringeren Chlorgehalt ergab, findet seine Erklärung darin, dass das Chlorsilber in Alkalinitraten nicht vollkommen unlöslich ist.

Das Gewicht des Chlorsilbers ergiebt sich im Mittel zu 1·4145 g und entspricht 0·3497 g Chlor.

Zur Bestimmung des Kalium und Natrium wurde eine der obigen gleiche Menge der inneren Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel wiederholt mit Salzsäure eingedampft, um die Alkalisalze vollständig in Chloride zu überführen. Die Gesamtmenge der Chloride ($KCl + NaCl$) wurde gewogen, dann das KCl als Kaliumplatinchlorid bestimmt, und die Differenz als Chlornatrium in Rechnung gebracht.

So ergab sich

das Gesamtgewicht der Chloride	1·2361 g
Kaliumplatinchlorid	2·1142 g
2·1142 g K_2PtCl_6 enthalten	0·6461 g Kaliumchlorid.

Die innere Lösung enthält daher nach den angeführten Ergebnissen der Analyse:

Chlor	= 0·3498 [1])
Kalium	= 0·3389
Natrium	= 0·2324.

Analyse der inneren Lösung nach 24stündiger Diffusionsdauer. Das Gewicht des Chlorsilbers betrug 1·4139 g, entsprechend 0·3496 g Chlor.

Das Gesamtgewicht der Chloride war	1·1654 g
Kaliumplatinchlorid	1·9260 g
1·9260 g K_2PtCl_6 entspricht	0·5887 g Chlorkalium.

Die Zusammensetzung der inneren Lösung nach 24stündiger Diffusion ist daher:

Chlor	= 0·3496 g
Kalium	= 0·3088 g
Natrium	= 0·2271 g.

[1]) Dass der Chlorgehalt von dem der Normallösung etwas abweicht, stammt daher, dass das verwendete Kochsalz nicht chemisch rein war. Da dieser Umstand jedoch in der inneren und äusseren Lösung in gleicher Weise zur Geltung kommt, involviert er bezüglich der Genauigkeit der Bestimmungen und der daraus gezogenen Schlüsse keine Fehlerquelle.

Die plötzliche grosse Abnahme des Kaliumgehaltes erklärt sich dadurch, dass die innere Lösung durch die darüber geschichtete Chlornatriumlösung verdünnt wurde.

Resultate der Analyse nach 48stündiger Diffusion. Das erhaltene Chlorsilber wog 1·4085 g und enthielt 0·3483 g Chlor.

Ferner wurden erhalten:

$KCl + NaCl = 1{\cdot}1566\,g$
$K_2PtCl_6 = 1{\cdot}8478\,g$, daraus
$KCl = 0{\cdot}5647\,g$.

Nach zweitägiger (48stündiger) Diffusion bestand daher die innere Lösung aus

Chlor = 0·3484 g
Kalium = 0·2962 g
Natrium = 0·2331 g.

Nach 72stündiger (dreitägiger) Diffusion erhielten wir:

Silberchlorid = 1·4135 g, also
Chlor = 0·3496 g
$KCl + NaCl = 1{\cdot}1450\,g$
$K_2PtCl_6 = 1{\cdot}7988\,g$, daher
$KCl = 0{\cdot}5497\,g$,

folglich

$Cl = 0{\cdot}3496\,g$,
$K = 0{\cdot}2884\,g$
$Na = 0{\cdot}2344\,g$.

Nach einer Diffusionsdauer von 96 Stunden (vier Tagen) wurden erhalten:

Chlorsilber = 1·4091 g,
Chlor = 0·3485 g
$KCl + NaCl = 1{\cdot}1281\,g$
$K_2PtCl_6 = 1{\cdot}7009\,g$, also
$KCl = 0{\cdot}5198\,g$.

Die Lösung enthält daher

$Cl = 0{\cdot}3485\,g$
$K = 0{\cdot}2727\,g$
$Na = 0{\cdot}2395\,g$.

Zur leichteren Übersicht sind die Resultate in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle I.

Bestandteil	Gehalt der ursprünglichen Lösung in g	Gehalt in Grammen nach einer Diffusionsdauer von			
		1 Tag	2 Tagen	3 Tagen	4 Tagen
Chlor	0·3497	0·3496	0·3484	0·3496	0·3485
Natrium	0·2324	0·2271	0·2331	0·2344	0·2395
Kalium	0·3389	0·3088	0·2962	0·2884	0·2727

Diese Versuchsreihe gab auf die eingangs gestellte Frage eine genug deutliche Antwort. Wir ersehen daraus, dass der Chlorgehalt fast konstant blieb, und auch der Natriumgehalt keine grösseren Schwankungen zeigt, als den Versuchsfehlern zugeschrieben werden kann. Die grösste Abweichung beträgt 3 % des ursprünglichen Natriumgehaltes, und ein solcher Fehler ist bei der indirekten Bestimmungsweise des Natriums nicht ausgeschlossen. Wesentliche und kontinuierliche Änderungen ergeben sich nur beim Kaliumgehalt. Die Menge des Kaliums nimmt in der innern Flüssigkeit kontinuierlich ab, und die Abnahme beträgt nach viertägiger Diffusion 19·6 % des ursprünglichen Gehaltes. Ein Teil dieser Abnahme muss zwar der durch die äussere Lösung bewirkten Verdünnung zugeschrieben werden, doch beträgt die vom ersten bis zum vierten Tage eingetretene Abnahme allein 11 %.

Zur Bekräftigung dessen, dass das Chlor auch nach längerer Zeit nicht diffundiert, wurden ähnliche Lösungen einer Diffusionsdauer von 8, 16, 32 Tagen unterworfen und der Chlorgehalt bestimmt.

Die ursprüngliche innere Lösung gab

1·3929 g $AgCl$; dem entsprechen 0·3445 g Chlor.

Nach achttägiger Diffusion wurden erhalten:

1·3950 g $AgCl$, entsprechend 0·3450 g Chlor.

Nach 16 Tagen:

1·3964 g $AgCl$, entsprechend 0·3453 g Chlor;

und endlich nach zweiunddreissigtägiger Diffusion:

1·3982 g $AgCl$, entsprechend 0·3458 g Chlor.

Auf Grund der erhaltenen Resultate lässt sich unserer Meinung nach behaupten, dass sich in der wässerigen Lösung von Natriumchlorid und Kaliumnitrat (bei der gebrauchten Verdünnung) Kaliumchlorid und Natriumnitrat in irgendwie bedeutender Menge nicht bilden, und dass diese durch die ältere Theorie nicht erwartete Erscheinung mit Hilfe der Theorie von Arrhenius vollkommen erklärt, ja a priori erwartet werden kann.

Zweite Versuchsreihe. Eine ähnliche Versuchsreihe wurde mit Kupfersulfat und Natriumchlorid angestellt.

Die innere Lösung enthielt Kupfersulfat und Natriumchlorid, beide in ungefähr der Normallösung entsprechender Konzentration. Die äussere Lösung bestand aus Kupfersulfatlösung von derselben Konzentration, wie die innere. Die Herstellung der Lösungen geschah auf dieselbe Weise, wie dies bei den Versuchen mit der Kaliumnitrat- und Natriumchloridlösung beschrieben war.

Das Kupfer wurde als Metall, die Schwefelsäure als Baryumsulfat gewogen. In den Analysen wurden immer 10 % der Flüssigkeit benutzt.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Tabelle II.

Bestandteil	Gehalt der ursprünglichen Lösung in g	Gehalt in Grammen nach einer Diffusionsdauer von			
		2 Tagen	4 Tagen	6 Tagen	8 Tagen
Cu	0·3067	0·3111	0·3113	0·3095	0·3090
SO_4	0·4704	0·4663	0·4704	0·4718	0·4687

Diese Tabelle zeigt, dass der Kupfer- und Schwefelsäuregehalt sich nur in geringem Masse ändert, bald grösser, bald kleiner wird, die Schwankungen also von den unvermeidlichen Versuchsfehlern herrühren. Wir kommen daher auch hier zu demselben Resultat, wie bei der ersten Versuchsreihe: die Bildung zweier neuer Salze, des Natriumsulfat und Kupferchlorid kann in der gemischten Lösung von Kupfersulfat und Natriumchlorid nicht konstatiert werden, und müssen wir daher mit Arrhenius annehmen, dass die erwähnten Salze in wässriger Lösung (bei der angewandten Verdünnung) grösstenteils in ihre Ionen gespalten sind, da sich daraus die Konstanz des Kupfer- und Schwefelsäuregehaltes während der Diffusion ungezwungen ergiebt.

Dritte Versuchsreihe. Zu diesen Versuchen benutzten wir die Salze zweier organischer Säuren, der Oxalsäure und Essigsäure.

Über die Dissociation dieser Säuren ist bekannt[1]), dass die Oxalsäure (Affinitätskonstante = 10) bei 5 Liter Verdünnung ungefähr zur Hälfte dissociiert ist, während die Essigsäure (Affinitätskonstante = 0·00180) erst bei 27780 Liter Verdünnung zur Hälfte dissociiert. Ihre Salze sind jedoch nach der Arrheniusschen Theorie schon in wässrig verdünnten Lösungen fast vollständig dissociiert.

Die Konzentration der Lösungen war folgende. Die innere Flüssig-

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. **3**, 170 u. ff.; Nachtrag 419, 421.

keit bestand aus einer in Bezug auf jede der gelösten Salze halb normalen Lösung von Ammoniumoxalat und Natriumacetat. Normallösungen konnten nicht genommen werden, da sich das Ammoniumoxalat nicht in genügendem Masse löst. Die äussere Flüssigkeit bestand aus $^1/_2$-normaler Ammoniumoxalatlösung.

In jedem Falle wurde die Oxalsäure aus 10 cc Flüssigkeit als Kaliumoxalat gefällt und als Calciumoxyd gewogen.

Die Resultate befinden sich in der folgenden Tabelle:

Tabelle III.

Bestandteil	Gehalt der ursprünglichen Lösung in g	Gehalt in Grammen nach einer Diffusionsdauer von			
		4 Tagen	8 Tagen	16 Tagen	32 Tagen
Erhaltenes CaO	0·1396	0·1381	0·1370	0·1380	0·1378
Daraus berechn. C_2O_4	0·2193	0·2170	0·2153	0·2171	0·2174

Auch hier schwanken die Werte für C_2O_4 so wenig (die grösste Abweichung vom ursprünglichen Gehalt beträgt nur 1·8 %, dass die Bildung zweier neuer Salze in der innern Lösung nur in dem Falle angenommen werden könnte, wenn sich die Diffusionsgeschwindigkeiten des Natriumoxalats und des Ammoniumoxalats nur um ein sehr geringes unterschieden.

Da die Literatur diesbezüglich keine Daten aufweist, wurden parallel Versuche mit Natriumoxalat und Ammoniumoxalat angestellt. Wir liessen gleich konzentrierte ($^1/_4$-normale) Lösungen von Ammoniumoxalat und Natriumoxalat in der oben vollkommen gleichen Versuchsanordnung 32 Tage hindurch in reines Wasser diffundieren und fanden (die Oxalsäure wurde mittels Kaliumpermanganat titrimetrisch bestimmt), dass vom Ammoniumoxalat während der 32 Tage 17·01 %, vom Natriumoxalat 14·25 % der ursprünglichen Salzmenge in das Wasser diffundiert waren. Das Ammoniumoxalat diffundiert daher um 19·4 % schneller als das entsprechende Natriumsalz, und dieser Unterschied ist genügend gross, um bei dem gebrauchten Verfahren auf analytischem Wege den Nachweis einer irgendwie bedeutenderen Bildung von Natriumoxalat in der innern Lösung zu gestatten.

Die Resultate der drei Versuchsreihen können wir in dem Satze zusammenfassen, dass unter jenen Bedingungen, welche wir bei unseren Versuchen einhielten, die Salzgemische sich in wässeriger Lösung so verhalten, als dies auf Grund der Arrheniusschen Theorie a priori zu erwarten war, und dass zwischen den Komponenten der Salzgemische Reaktionen in dem Sinne, wie dies die älteren Anschauungen voraussetzten, nicht stattfinden.

Budapest, im Febr. 1893.

Molekulargewichtsbestimmungen der Verbindungen von Phosphor mit Schwefel und Schmelzpunkte von Gemengen beider Elemente.

Von

Alfred Helff.

(Mit 3 Textfiguren.)

I.

Molekulargewichtsbestimmungen der Verbindungen von Phosphor mit Schwefel.

Inhalt: I. Frühere Ansichten nebst Untersuchungen über Schwefelphosphorverbindungen. — II. Zusammenstellung der heute als chemische Verbindungen angenommenen Produkte. — III. Zweck dieser Abhandlung. — IV. Experimentelle Untersuchungen: 1. Molekulargewichtsbestimmung des Schwefels in Schwefelkohlenstoff nach der Siedemethode (Beckmann). 2. Molekulargewichtsbestimmung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff nach der Siedemethode. 3. Schwefel und Phosphor in Schwefelkohlenstoff. 4. Phosphor und Schwefel in Schwefelkohlenstoff. 5. Ergebnis dieser Versuche. — V. Schwefelphosphide: 1. P_4S Darstellung und Verhalten. 2. P_4S_2 Darstellung und Verhalten. — VI. Phosphorsulfide: 1. P_4S_3 Darstellung und Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in Schwefelkohlenstoff. 2. P_2S_3 Darstellung und Molekulargewichtsbestimmung von P_4S_3 und P_4S_4 durch die Dampfdichte (Lunge und Neuberg). 3. P_2S_5 Darstellung und Molekulargewichtsbestimmung durch die Dampfdichte. 4. P_2S_5 Darstellung und Molekulargewichtsbestimmung durch die Dampfdichte.

Obwohl die Verbindungen des Phosphors mit dem Schwefel wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen sind, so gehen doch die jetzigen Ansichten über diese Körper noch sehr auseinander.

Anfangs war man der Ansicht, diese beiden Elemente seien einander chemisch so ähnlich, dass es überhaupt keine Verbindungen gäbe. Zwar wurden bei der Vereinigung von gewöhnlichem Phosphor mit Schwefel unter gewissen Umständen Erscheinungen beobachtet, die sich zuweilen sogar in ausserordentlich heftigen Explosionen zeigten und welche auf eine Reaktion schliessen lassen konnten. Man hatte nämlich diese beiden Elemente in verschiedenen Verhältnissen zusammengeschmolzen und zwar ohne irgend welche Gefahr unter Wasser oder einer anderen indifferenten Flüssigkeit unterhalb einer Temperatur von 70°. Steigerte man indessen die Hitze und vermied eine Flüssigkeit, so traten die heftigsten Explosionen auf.

Eine Erklärung dafür suchte man damals in der Annahme, es sei dies keine chemische Reaktion, sondern die Zersetzung der den Körpern noch anhaftenden Feuchtigkeit. Zuweilen sollten sich allerdings der-

artige Explosionen auch unter Wasser gezeigt haben, wie Pelletier[1]) behauptet.

Weiter fand man, dass solche Produkte, unterhalb 70° erhalten, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig blieben, oder aber es wurden feste Produkte erhalten, deren Schmelzpunkte höchstens unterhalb dem des Phosphors lagen. Nach den späteren Untersuchungen von Mitscherlich und Dupré[2]) trat es deutlicher hervor, dass man von bestimmten chemischen Verbindungen zu sprechen wohl berechtigt sei. Der erstere fand nämlich, dass beim Zusammenschmelzen von gewöhnlichem Phosphor und nur einer kleinen Menge Schwefel bei gelinder Wärme nach dem Erkalten eine Flüssigkeit und reiner Phosphor in Krystallen resultiere. Umgekehrt, wenn Schwefel mit einer kleinen Menge Phosphor zusammengeschmolzen wurde, entstand auch eine Flüssigkeit, aus welcher aber gelbe Krystalle ausgeschieden wurden, die anfangs für Schwefel gehalten, von Dupré für eine Schwefelphosphorverbindung P_2S_6 angesehen wurden.

Böttger[3]) untersuchte die durch Erwärmen von Phosphor mit einer alkalischen Lösung von Fünffach-Schwefelkalium erhaltenen Produkte. Weiter erhielt Serullas[4]) durch Zersetzung von Phosphorchlorür mit Schwefelwasserstoff ein festes Produkt, welches er für P_2S_3 ansah.

Die ausführlichste Arbeit, über diese Verhältnisse hat indessen Berzelius[5]) geliefert. Er widerlegte die frühere Ansicht von der Ähnlichkeit dieser Elemente und erklärte, dass der Phosphor entschieden ebenso wie der Sauerstoff dem Schwefel gegenüberstände. Die schwefelärmeren Verbindungen stellte er durch Zusammenschmelzen von gewöhnlichem Phosphor und Schwefel in den entsprechenden Verhältnissen unterhalb einer Temperatur von 100° dar. Selbst bei einem Überschuss von Schwefel konnten die daran reicheren Verbindungen nicht erhalten werden. Stets resultierte beim Erkalten ein flüssiges Produkt und Krystalle, welche schon früher von Dupré gefunden waren. Diese beiden flüssigen Schwefelphosphide P_4S und P_4S_2, als solche gelblich, stellte er auch noch in einer anderen Modifikation dar, in welcher sie fest und rot waren. Wollte er eine höhere Temperatur anwenden, so erfolgte die Einwirkung stets plötzlich mit heftiger Ex-

---

[1]) Ann. chim. **4**, 1.
[2]) Ann. chim. phys. **73**, 485; Journ. f. prakt. Chemie **21**, 243.
[3]) Journ. f. pr. Ch. **12**, 357. — Schw. Journ. **67**, 141, Schw. Journ. **68**, 136.
[4]) Ann. chim. phys. **42**, 25; Pogg. Ann. **17**, 101.
[5]) Pogg. Ann. **59**, 79.

plosion und Feuererscheinung. Auch Berzelius erklärte sich diese Erscheinung durch „Zersetzung der den Körpern etwa noch anhängenden Feuchtigkeit". Da es indessen auch nach längerem Trocknen der beiden Elemente und bei Gegenwart von getrocknetem Kohlensäuregas eintrat, so sollte es darin zu suchen sein, „dass der Phosphor durch den Schwefel verbrannt wurde". Die schwefelreicheren Verbindungen stellte nun Berzelius, um nicht diesen heftigen Explosionen ausgesetzt zu sein, aus den roten Modifikationen der schwefelärmeren dar.

Inzwischen sind noch verschiedene Untersuchungen geliefert, wie z. B. von Lemoine[1]), Seiler[2]), Ramme[3]) und kürzlich Mai[4]), welch letzterer eine bis dahin unbekannte Verbindung P_4S_7 auffand.

So ist man nun heute zu der Annahme gekommen, dass der Phosphor mit dem Schwefel zwei Reihen von Verbindungen eingeht. Die erste Reihe, die sogenannten Schwefelphosphide, meist „eigentümliche" Verbindungen genannt, umfasst die beiden:

P_4S = Tetraphosphormonosulfid[5]),
P_4S_2 = Tetraphosphordisulfid.

Die zweite Reihe wird gebildet von den Phosphorsulfiden:

P_4S_3 = Tetraphosphortrisulfid,
P_2S_3 = Diphosphortrisulfid,
P_3S_6 = Triphosphorhexasulfid,
P_2S_5 = Diphosphorpentasulfid,

denen sich das vor kurzer Zeit gefundene, oben bereits erwähnte:

P_4S_7 = Tetraphosphorheptasulfid

anschliesst.

Mit Ausnahme von P_4S_3 und P_2S_5 werden aber alle diese vorbenannten Körper doch mehr oder weniger angezweifelt, ob sie auf die Bezeichnung „chemische Verbindung" Anspruch machen können.

---

[1]) Bull. soc. ch. **1,** 407; Ann. d. Ch. (Suppl.) **3,** 241; Compt. rend. **96,** 1630.
[2]) Inaugural-Dissertation Göttingen 1876.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **12,** 940, 1350.
[4]) Lieb. Ann. **265,** II, 192.
[5]) Da die bisher übliche Bezeichnung der verschiedenen Schwefelphosphorverbindungen wie z. B. für

P_4S = Halbschwefelphosphor
P_4S_3 = Anderthalbschwefelphosphor etc.
etc. etc.

leicht zu Verwechslungen führen kann, sollen in der nachstehenden Abhandlung die oben gewählten Namen gebraucht werden.

Unter solchen Verhältnissen war es nun meine Absicht, zu untersuchen, ob die oben genannten Körper nur als mechanische Gemenge beider Elemente, als chemische Verbindungen oder Gemische mehrerer chemischer Verbindungen anzusehen seien. Diese Frage glaubte ich dadurch am besten lösen zu können, dass ich die Molekulargewichte dieser Körper zu bestimmen suchte. Ausser der bereits von anderer Seite benutzten Molekulargewichtsbestimmung der auf trockenem Wege hergestellten Präparate durch die Dampfdichte, welche einen tiefer eingreifenden Einfluss auf die Konstitution der betreffenden Verbindung zur Folge haben kann, war es voraussichtlich von grossem Vorteil diese Messungen durch die Siedepunktserhöhung oder Gefrierpunktserniedrigung in einem indifferenten Lösungsmittel, also bei verhältnismässig niedriger Temperatur auszuführen. Ja, vielleicht war es sogar möglich, die Molekulargewichte dieser Verbindungen festzustellen, ohne dass dieselben vorher dargestellt zu werden brauchten. In diesem Falle hatte man ja nur nötig, Phosphor und Schwefel in den den betreffenden Verbindungen entsprechenden Verhältnissen in ein Lösungsmittel einzutragen und die Siedepunktserhöhung zu bestimmen. Da der Schwefelkohlenstoff ein gutes Lösungsmittel für beide Elemente ist, so sollte er in diesem Sinne Anwendung finden. Es musste dabei allerdings vorausgesetzt werden, dass die Temperatur des siedenden Schwefelkohlenstoffs zur Bildung einer chemischen Vereinigung hoch genug sei, und die dissociierenden Eigenschaften desselben dem Zustandekommen einer chemischen Verbindung nicht hinderlich seien. Da eine solche Voraussetzung nach den bisherigen Erfahrungen nicht als gänzlich ausgeschlossen zu betrachten war, wurde mit diesem Teil der Untersuchung begonnen. Bevor ich jedoch zur Bestimmung der Siedepunktserhöhung übergehen konnte, welche Phosphor und Schwefel gleichzeitig in Schwefelkohlenstoff hervorbringen, war es notwendig zuerst die Erhöhung zu beobachten, welche jeder dieser Körper für sich allein verursacht. Zwar liegen in dieser Beziehung bereits von Beckmann[1]) und anderen Autoren[2]) eingehende Untersuchungen vor, doch hielt ich es bei den abweichenden Resultaten, welche bisher erzielt wurden, für nötig die diesbezüglichen Beobachtungen selbst zu machen. Diese Messungen hatten ausserdem noch den Vorteil, dass ich die verschiedenen Versuche immer in demselben Apparate und unter denselben Verhältnissen aus-

[1]) Diese Zeitschr. (1) **5**, 76.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 727c.; Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 2153. Diese Zeitschr. **6**, 358.

führen konnte. Im anderen Falle konnten vielleicht erhebliche Abweichungen verursacht werden.

Molekulargewichtsbestimmung des Schwefels[1]).

$S_8 = 256$.

Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff[2]).

Molekulare Erhöhung für 100 g = 23·7°.

g-Lösungsmittel	g-Schwefel	Beobachtete Erhöhung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefundenes Molekular-Gewicht
17·79	0·2096	0·107	1·17	259
„	0·4839	0·243	2·72	265
„	0·9324	0·455	5·24	273
„	1·3714	0·655	7·70	279
„	2·1507	0·985	12·08	294
„	2·8890	1·264	16·23	304
„	3·9147	1·597	22·00	326
„	4·9509	1·920	27·82	343
19·18	0·2170	0·104	1·13	258
„	0·6179	0·287	3·22	266
„	1·0698	0·481	5·57	275
„	1·7885	0·761	9·32	290
„	2·7027	1·083	14·09	308
„	3·8060	1·438	19·84	327

Beckmann[3]) erhielt unter denselben Verhältnissen:

g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefundenes Molekulargewicht
1·069	267
2·120	258
4·033	270
5·98	275
9·96	285
13·96	297
18·01	310

Ein Vergleich zeigt keine nennenswerte Differenzen.

---

[1]) Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff gereinigt, durch Zerreiben der Krystalle und Erhitzen auf dem Wasserbade vom anhängenden Schwefelkohlenstoff befreit.

[2]) Bestes käufliches Präparat wurde durch Schütteln mit Quecksilber und Rektifikation gereinigt. Siedepunkt: 46·2°.

[3]) Diese Zeitschr. (1) **5**, 76.

Molekulargewichtsbestimmung des Phosphors[1]) $P_4 = 124$.

Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff.
Molekulare Erhöhung für 100 g = 23·7°.

g-Lösungsmittel	g-Phosphor	Beobachtete Erhöhung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefundenes Molekular-Gewicht
16·87	0·1430	0·163	0·847	123
„	0·3635	0·363	1·892	123
„	0·6710	0·671	3·621	128
„	0·9670	0·967	5·476	134
17·07	0·1559	0·178	0·913	122
„	0·4233	0·456	2·479	129
„	0·7309	0·745	4·281	136
„	1·0811	1·055	6·330	142

Die diesbezüglichen Werte nach Beckmann[2]) sind:

g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefundenes Molekulargewicht
0·536	130
1·581	129
2·649	129
3·723	134
5·72	139
7·44	142
10·84	150
11·94	157
18·86	170

Auch hier zeigt sich die gleiche Übereinstimmung.

Bei den nun folgenden Versuchen, in welchen Phosphor und Schwefel gleichzeitig in siedendem Schwefelkohlenstoff eingetragen werden sollte, wurde in der Weise verfahren, dass zuerst eine gewogene Menge gewöhnlichen Phosphors eingetragen und nach der Einstellung die den angenommenen verschiedenen Verbindungen entsprechenden Mengen Schwefel zugefügt wurden. Angenommen, dass sich unter solchen Verhältnissen eine chemische Verbindung bildet, muss eine Siedepunktserhöhung eintreten, welche der Molekulargrösse der jeweiligen Verbindung entspricht. Würde keine Verbindung erfolgen, so musste sich das dem Schwefel entsprechende Molekulargewicht ergeben. Die Abweichung bei diesen letzteren für den Schwefel berechneten Zahlen, seien sie höher oder niedriger, mussten natürlich von dem für den Phosphor gefundenen Anfangswert abhängig sein.

[1]) Der Phosphor wurde durch nochmaliges Pressen durch Sämisch-Leder gereinigt und um ihn vor dem Versuch trocken zu erhalten unter Luftabschluss gewogen. Es genügt diese Operation, wenn sie sehr schnell ausgeführt wird, allen diesbezüglichen Anforderungen. [2]) Diese Zeitschr. (1) 5, 76.

Phosphor und Schwefel gleichzeitig in Schwefelkohlenstoff.

Molekulare Erhöhung für 100 g Schwefelkohlenstoff 23·7°.

Versuch 1.

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Erhöhung	Gewichtsprozente	Gefundenes Molekular-Gewicht
	Phosphor $P_4 = 124$.			
16·72	0·5906	0·610	3·53	137
	Schwefel.			
	Molekulargewichte auf die Verbindungen berechnet.			
„	0·7430	0·694	4·44	151
„	0·8954	0·775	5·35	163
„	1·0478	0·854	6·26	174
„	1·5051	1·084	9·00	197
„	1·8096	1·231	11·34	218
„	2·1147	1·367	12·64	219
	Berechnet auf Schwefel $S_8 = 256$.			
„	0·1524	0·084	0·91	256
„	0·3048	0·165	1·82	262
„	0·4572	0·244	2·73	265
„	0·9145	0·474	5·46	273
„	1·2190	0·621	7·29	278
„	1·5241	0·757	9·11	285
	3·6578[1])	1·570	21·87	330

Versuch 2.

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Erhöhung	Gewichtsprozente	Gefundenes Molekular-Gewicht
	Phosphor $P_4 = 124$.			
15·78	0·4438	0·497	2·81	134
	Schwefel.			
	Molekulargewichte auf die Verbindungen berechnet.			
„	0·5583	0·563	3·53	148
„	0·6729	0·629	4·26	160
„	0·7875	0·693	4·99	170
„	1·1310	0·879	7·16	193
„	1·3598	0·999	8·65	205
„	1·5897	1·113	10·07	214
	Berechnet auf Schwefel $S_8 = 256$.			
„	0·1145	0·066	0·72	257
„	0·2291	0·132	1·45	260
„	0·3435	0·196	2·17	262
„	0·6872	0·382	4·35	270
„	0·9160	0·502	5·83	275
„	1·1459	0·616	7·26	279
	2·7488[1])	1·330	17·41	310

[1]) **Willkürliche Menge.**

Vergleich der berechneten und gefundenen Molekulargewichte für die Verbindungen.

Angenommene Verbindungen		Berechnete Molekulargewichte		Gefundene Molekulargewichte	
P_4S		156		151	148
P_2S	P_4S_2	94	188	163	160
P_4S_3		220		174	170
P_2S_3	P_4S_6	158	316	197	193
P_3S_6		285		218	205
P_2S_5		222		219	214

Vergleichen wir zuerst diese gefundenen Werte mit den für die Verbindungen berechneten Molekulargewichten, so ist zu ersehen, dass die ersteren mit Ausnahme des einen für das Verhältnis von 2 Phosphor zu 3 Schwefel durchgehends niedrigere Werte ergeben. Berechnen wir dann das Molekulargewicht des Schwefels aus diesen Siedepunktserhöhungen unabhängig vom Phosphor, so finden wir eine gute Übereinstimmung mit den dafür früher erhaltenen Zahlen. Infolgedessen konnte wohl der Schluss berechtigt erscheinen, dass auch ein weiterer Zusatz von Schwefel bei diesen letzten Versuchen einen in dieser Reihe fortlaufenden Wert ergeben würde. Der Versuch bewies die Richtigkeit dieses Schlusses.

Weiter müsste es dann überhaupt auch gleichgültig sein, ob zu dem Phosphor die bestimmte, dem Molekulargewicht der betreffenden Verbindung berechnete Menge Schwefel oder aber eine ganz beliebige Menge eingetragen wurde. Und schliesslich mussten sich auch in ganz entsprechender Weise diese gleichen Resultate zeigen, wenn der Versuch umgekehrt ausgeführt, nämlich zuerst Schwefel und die darauf berechnete oder unabhängige Menge Phosphor eingetragen wurde. Hierfür mag folgender Versuch als Beleg dienen:

Schwefel und Phosphor in Schwefelkohlenstoff.

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erhöhung	g-Substanz in 100 g Lösungsmittel	Gefundenes Molekular-Gewicht
	Schwefel $S_8 = 256$.			
17·74	0·4487	0·2375	2·53	252
	Phosphor $P_4 = 124$.			
„	0·2005	0·2125	1·13	126
„	0·5685	0·5615	3·20	135
„	1·0195	0·9725	5·74	140
„	1·4818	1·3650	8·35	145
„	1·9611	1·7625	11·05	149

Wir sehen in der That auch die vermuteten Ergebnisse. Aus allen diesen Resultaten wäre nun der Schluss zu ziehen, dass sich beim Zusammenbringen von Phosphor und Schwefel beide nur in Schwefelkohlenstoff lösen und bis zur Siedetemperatur des letzteren erhitzt, keine chemischen Verbindungen bilden.

Die Gründe für diese Behauptungen wären im folgenden zu suchen:

1. Die Siedetemperatur des Schwefelkohlenstoffs ist nicht hoch genug, um eine chemische Verbindung von Phosphor mit Schwefel eintreten zu lassen.

Es haben sich sonach die Beobachtungen von Ramme[1]) vollkommen bestätigt, dass die Verbindung der beiden Elemente in Schwefelkohlenstoff nur bei wesentlich höherer Temperatur vor sich gehen, nämlich bei längerem Erhitzen über 200°.

2. Ausserdem spricht auch noch der Umstand dafür, dass, wie unten bei den einzelnen Verbindungen ausführlich gezeigt werden wird, der grösste Teil der hier in Frage kommenden Schwefelphosphorverbindungen in Schwefelkohlenstoff nur sehr wenig löslich ist. Die Unlöslichkeit der betreffenden Verbindungen hätte demnach die Bildung begünstigen können.

Überdies bemerke ich noch, dass die zu den Siedeversuchen verwandten Lösungen beim Verdunsten auf poröser Unterlage Entzündung hervorriefen, und lässt dies ebenfalls darauf schliessen, dass der Phosphor noch unverbunden vorlag. Hiergegen könnte man allerdings den Einwand machen, dass sich entzündliche Verbindungen gebildet haben. Die späteren Untersuchungen werden aber zeigen, dass wenigstens keine der bisher isolierten chemischen Verbindungen sich an der Luft von selbst entzündet.

Da also eine Molekulargewichtsbestimmung mit Hilfe der Siedemethode in der eben besprochenen Weise zu keinem Resultate führte, so musste ich den schon oben angedeuteten Weg einschlagen und die betreffenden Verbindungen auf eine andere Weise durch direkte Vereinigung bei höherer Temperatur darstellen und deren Molekulargewichte bestimmen. Auch hier sollte zuerst die Siede- oder die Gefriermethode und dann erst die Dampfdichtebestimmung angewandt werden. Ich war demnach bestrebt, ohne neue Darstellungsmethoden auffinden zu wollen, die Präparate möglichst rein herzustellen.

Die beiden flüssigen Schwefelverbindungen des Phosphors:

P_4S Tetraphosphormonosulfid

P_4S_2 Tetraphosphordisulfid

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 940, 1350.

gelten meistens nicht als chemische Verbindungen, sondern nur als Gemenge beider Elemente. Besonders Schulze[1]) und Isambert[2]) vertreten die Ansicht, dass diese Körper nur Auflösungen des Schwefels in Phosphor seien und begründen es damit, dass sich sowohl im Kohlensäurestrom als auch im Vakuum der Phosphor abdestillieren lasse. Trotzdem beabsichtigte ich dieselben in den Siedeapparat einzutragen und ihr Verhalten zum Schwefelkohlenstoff zu beobachten.

Tetraphosphormonosulfid = P_4S.

Zur Darstellung wurde nach der Vorschrift von Berzelius[3]) verfahren. Vier Atome gewöhnlicher Phosphor wurden mit 1 Atom Schwefel unter Wasser auf dem Wasserbade erhitzt. Es resultierte ein flüssiges Produkt, welches im Kohlensäure- oder Wasserstoffgasstrome destillierbar sein soll. Der Körper wurde demgemäss vorsichtig mittels Scheidetrichter unter sorgfältiger Vermeidung des Zutrittes von atmosphärischer Luft in eine mit Wasserstoffgas gefüllte Retorte eingefüllt und dann erhitzt. Trotz vielfacher wiederholter Versuche trat aber entweder schon beim Einfüllen bei peinlichstem Ausschluss der Luft und Feuchtigkeit eine Zersetzung ein, die sich in einem rotbraunen Schleier an der Oberfläche zeigte, oder aber es erfolgte plötzlich beim Erhitzen eine ausserordentlich heftige Explosion verbunden mit Feuererscheinung, wobei die Retorte mit aller Gewalt zersprengt und ihre Trümmer umhergeschleudert wurden. Genau dieselben Erscheinungen traten bei der Anwendung von Kohlensäuregas ein.

Das Rohprodukt bildet ein nur schwach gelbliches, öliges Liquidum, welches an der Luft leicht entzündlich und zersetzlich ist und demgemäss unter Wasser aufbewahrt werden muss.

Diese Eigenschaften sowohl, wie die Thatsache, dass dieser Körper nicht unzersetzt in den Siedeapparat eingetragen werden kann, liessen derartige weitere Untersuchungen scheitern.

In dem zweiten Teile dieser Abhandlung ist nun noch der Schmelzpunkt resp. die Erstarrungstemperatur dieses Körpers bestimmt worden, was schon hier Erwähnung finden mag. Derselbe liegt bei 12·95° und daher bedeutend unterhalb der niedrigst schmelzenden beider Elemente (nämlich Phosphor 44·2°). Es ist dies wohl mit dem Begriff einer chemischen Verbindung nicht in Einklang zu bringen[4]).

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 1862. [2]) Compt. rend. **96**, 1628.
[3]) Pogg. Ann. **59**, 79ff.
[4]) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. (2. Aufl.) I, 1025.

Tetraphosphordisulfid = P_4S_2.

Die Darstellung dieses Körpers erfolgte in derselben Weise aus 4 Atomen Phosphor und 2 Atomen Schwefel, wie beim vorhergehenden Präparat. Da aber auch hier genau dieselben Erscheinungen und Eigenschaften auftraten, so musste ebenso von weiteren Versuchen Abstand genommen werden.

Abgesehen davon, dass Schulze[1]) und Isambert[2]) bereits überzeugende Beweise geliefert, dass diese Körper nur Gemenge beider Elemente vorstellen können, muss noch besonders auf die Selbstentzündlichkeit und Explosion beim Erhitzen hingewiesen werden. Wie die zu den Siedeversuchen verwandten Lösungen sich auf poröse Unterlagen entzündeten, so ist es auch hier schon ohne Verdunsten der Fall. Das Eintreten einer Explosion berechtigt wohl zu dem Schluss, dass dies die Folge einer chemischen Reaktion ist und vorher nur ein mechanisches Gemenge beider Elemente vorlag.

Die andere Reihe, die festen Phosphorsulfide:

P_4S_3 = Tetraphosphortrisulfid,
P_2S_3 = Diphosphortrisulfid
P_3S_6 = Triphosphorhexasulfid
P_2S_5 = Diphosphorpentasulfid

erfordern zur Bildung vor allen Dingen eine höhere Temperatur, wobei, falls gewöhnlicher Phosphor angewandt, die heftigsten Explosionen auftreten. Infolgedessen bedient man sich am besten des roten Phosphors.

Tetraphosphorsulfid = P_4S_3.

Nach den hierüber angestellten Versuchen geschieht die Darstellung am zweckmässigsten in folgender Weise: In einem Rundkolben mit möglichst langem Halse, der im Sandbade erhitzt werden kann, wird bei Einleiten von Kohlensäure eine sorgfältige Mischung von 4 Atomen rotem Phosphor und 3 Atomen Schwefel eingetragen. Dieses Einfüllen geschieht in der Weise, dass zuerst nur ein kleiner Teil eingeschüttet und nun angeheizt wird.

Da die Angaben über den Temperaturgrad, bei welchem die Reaktion eintritt, noch verschieden sind, so suchte ich auch diesen festzustellen. Zu diesem Zwecke benutzte ich beistehenden kleinen Apparat: *A* ist ein mit einem seitlichen Ansatz *b* versehenes Reagenzglas und dient zur Aufnahme des Gemisches aus rotem Phosphor und Schwefel. Dasselbe ist mit einem Kork gut verschlossen, durch welchen ein Ther-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 1862. [2]) Compt. rend. **96**, 1628.

mometer *c* bis fast auf den Boden reicht. Das Rohr *a* dient zum Einleiten der Kohlensäure, der Ansatz *b*, durch ein Glasrohr *d* verlängert, zum Austritt des Gases und beim heftigen Reaktionseintritt zur Verhütung des Zersprengens des Gefässes, als Sicherheitsrohr. *A* ist in ein weiteres Rohr *B* mit einem Korkstopfen gut eingepasst, welch letzteres als Luftmantel dient, und ebenfalls ein Thermometer *e* einschliesst. Das ganze hängt im Becherglas *C*, welches konzentrierte Schwefelsäure enthält. Nachdem im Rohr *A* die Luft durch Kohlensäure verdrängt war, wurden 5 g des Gemisches eingefüllt, langsam geheizt und die Thermometer genau beobachtet. Die Erscheinungen, welche sich nun zeigten, waren folgende: Das Gemisch von brauner Farbe zeigte bis 114° keine Veränderung. Bei 114—115° wird es weich, da der Schwefel schmilzt, was sich auch durch kleine Tropfen anzeigt. Allmählich wird das Ganze immer weicher und beginnt bei 125—130° sich aufzublähen, um nach einiger Zeit wieder zusammenzufallen, und bei 150—160° wenig dickflüssiger zu werden. Bis zu diesem Punkte verliefen die verschiedenen Versuche gleichmässig, gleichviel ob grössere oder kleinere Mengen genommen wurden.

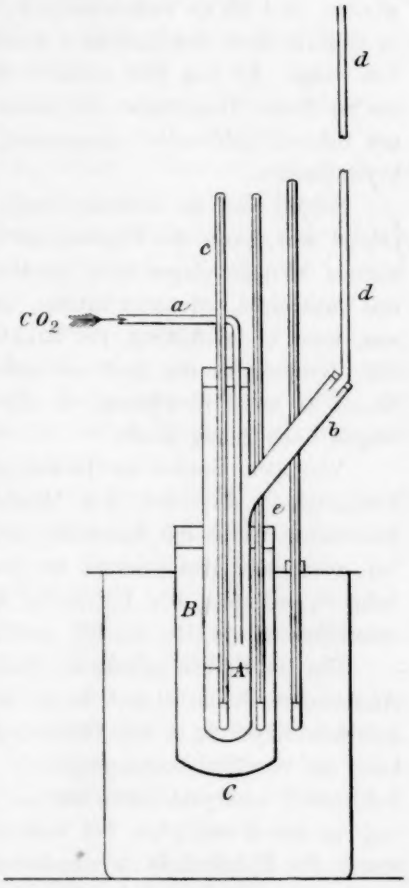


Fig. 1.

Nun aber konnten zwei Fälle eintreten: Einmal erfolgte gar keine Veränderung weiter, auch bis zu einer Temperatur von 250°. Die Masse blieb flüssig und wurde beim Erkalten fest. Eine Differenz des innern Thermometers gegen das äussere *e* im Luftmantel, welche auf einen Reaktionseintritt schliessen lassen konnte, war niemals zu beobachten.

In den anderen Fällen trat eine Reaktion ein, indem ein hellgelber Dampf aufstieg und das Produkt schwach sublimierte, die Glas-

wand mit gelben Tropfen oder an höheren Stellen mit einem schwefelgelben Sublimat bedeckend. Bei den meisten Versuchen trat diese Reaktionserscheinung auf. Das Thermometer zeigte dann die verschiedensten Temperaturen an, von 160° beginnend ohne Regelmässigkeit bis zu 240° und jedesmal dabei das Quecksilber auf 300 — 360° auftreibend. Trotz vieler Versuche konnte keine Konstante beobachtet werden, und ist es wahrscheinlich, dass, falls keine sichtbare Reaktion in Gestalt einer Sublimation eintrat, dieselbe oberhalb 160° stattgefunden hatte. Es war dies nämlich daraus zu schliessen, dass aus einem bis zu dieser Temperatur erhitzten Gemisch das Tetraphosphortrisulfid, mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, beim Verdunsten der Lösung auskrystallisierte.

Sobald nun die Reaktion eingetreten oder mindestens bis auf 160° erhitzt war, kann die Flamme entfernt und der Rest des Gemisches in kleinen Mengen eingetragen werden. Eine grössere Quantität auf einmal zuzusetzen, ist nicht ratsam, da dadurch leicht Entzündung eintritt, was, wenn es im Anfang, zur Reaktionseröffnung geschieht, zugleich mit dem Zersprengen des Kolbens verbunden sein kann. Ein weiteres Erhitzen ist meist überflüssig, da die Temperatur durch das weitere Eintragen hoch genug bleibt.

Von ganz besonderer Bedeutung ist der Ausschluss der Luft und Feuchtigkeit, da neben der Möglichkeit sich zu entzünden, auch eine Zersetzung, durch das Auftreten des Schwefelwasserstoffgeruches bemerkbar, verursacht und erkannt werden kann. Infolgedessen wurden sämtliche Operationen, wie Filtrieren, Abdampfen der Lösungen und Rohreinschlüsse u. s. w. nur im gut getrockneten Kohlensäurestrom ausgeführt.

Das im Kolben erhaltene Produkt ist von graugelber Farbe, krystallinischer Struktur und zeigt im Innern namentlich am Boden ausgebildete Krystalle in den Höhlungen. Die Reinigung dieses Rohprodukts kann auf zweierlei Weise geschehen. Einmal kann dasselbe aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert werden. Das andere Mal besteht die Reinigung in der Destillation bei vermindertem Druck. Zu diesem Zwecke wurde das Rohprodukt in eine tubulierte Retorte mit Vorlage aus einem Stück eingetragen und bei 10 mm Druck destilliert. Es bildeten sich zuerst schwach gelbe Dämpfe, die sich dann im Halse der Vorlage zu gelben Tropfen verdichteten und in der Vorlage nach dem Erkalten zu einem rein hellgelben, fast farblosen krystallinischen Körper erstarrten. Die Vorlage wurde nach Beendigung der Destillation, welche bei 225° — 235° vor sich ging, von der Retorte abgeschnitten und das Destillat im Schwefelkohlenstoff aufgenommen Schon bei gewöhnlicher Tempe-

ratur löste sich alles ohne wesentlichen Rückstand auf. Die Lösung wurde im Kohlensäurestrom filtriert und auch so abgedampft. Die Krystalle wurden nochmals aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert.

Der schwarze Rückstand von graphitähnlichem Glanze in der Retorte wurde mehrmals mit Schwefelkohlenstoff erschöpft, jedoch konnte kein Schwefel gefunden werden. Er erwies sich als Phosphor in der metallischen Modifikation. Die Krystalle bildeten hellgelbe, fast farblose rhombische Prismen. Im Kohlensäurestrom getrocknet wurden dieselben zur Aufbewahrung in Röhren eingeschlossen. Es ist dies das erprobt beste Mittel, um die Zersetzung zu verhindern, soweit dies überhaupt bei diesen Körpern möglich ist.

Um schon durch den Schmelpunkt einen Schluss auf die Reinheit machen zu können, wurde derselbe in einem mit Kohlensäure gefüllten Röhrchen ausgeführt. Die Beobachtung verschiedener Versuche ergab, dass bei:

135° die Krystalle erweichen
143° „ „ schmelzen
161° „ „ flüssig werden.

Die Ursache, dass hier kein scharfer Schmelzpunkt beobachtet wurde, dürfte vielleicht darin zu suchen sein, dass dieser Körper ebenso wie der Schwefel beim Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff noch eine sehr geringe Menge Lösungsmittel einschliesst. Diese Vermutung gewinnt noch mehr an Wahrscheinlichkeit, da der Schmelzpunkt des destillierten, aber nicht umkrystallisierten Präparates bei 165 — 166° lag.

Analyse.

Die Ermittelung des Gehalts an Phosphor und Schwefel kann gleichgut nach Carius oder Bunsen mit rauchender Salpetersäure erfolgen. Die Einwirkung ist sehr heftig und hat man dafür zu sorgen, dass die Substanz genügend mit Säure bedeckt ist, um eine Entzündung zu vermeiden. Die Schwefel- resp. Phosphorsäure wird auf die übliche Art und Weise bestimmt. Die Analysen ergaben:

	I. Gefunden	II.	Berechn. für P_4S_3
P	= 56·4	56·4	56·4 %
S	= 43·4	43·7	43·6 %
	99·8	100·1	100·0

Die Resultate beweisen, dass ein Präparat von der Zusammensetzung P_4S_3 vorlag.

Infolge der Löslichkeit dieses Körpers in Schwefelkohlenstoff lag es sehr nahe eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode vorzunehmen, deren Ergebnis folgendes ist:

Molekulargewichtsbestimmung des Tetraphosphortrisulfids.

$P_4S_3 = 220$.

Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff.

Molekulare Erhöhung für 100 g = 23·7°.

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erhöhung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefundenes Molekular-Gewicht
17·40	0·1865	0·110	1·07	231
„	0·5320	0·300	3·06	242
„	1·1455	0·620	6·58	251
„	2·0162	1·040	11·59	264
16·49	0·1365	0·086	0·82	228
„	0·3123	0·194	1·89	231
„	0·5131	0·311	3·11	237
„	0·7541	0·443	4·57	244

Nach diesen gesamten Resultaten ist wohl der Schluss berechtigt, dass sich beim Zusammenschmelzen von vier Atomen rotem Phosphor und 3 Atomen Schwefel stets nur das Produkt P_4S_3 bildet, welches auf Grund der Molekulargewichtsbestimmung als eine chemische Verbindung angesprochen werden kann.

Diphosphortrisulfid $= P_2S_3$.

Die Ansichten über diesen Körper sind sehr verschieden. Berzelius[1]) fasste ihn als chemische Verbindung auf und stellte ihn aus rotem Tetraphosphordisulfid und Schwefel oder Schwefelmangan dar. Ramme[2]) glaubt, dass beim Zusammenschmelzen von 2 Atomen Phosphor und 3 Atomen Schwefel stets Tetraphosphortrisulfid und Triphosphorhexasulfid entsteht.

Die Darstellung geschieht bis auf die Reinigung in derselben Weise wie beim Tetraphosphortrisulfid durch Zusammenschmelzen von 2 Atomen rotem Phosphor und 3 Atomen Schwefel.

Die Reaktionserscheinungen waren dieselben wie beim vorigen Körper.

Schon das Rohprodukt zeigte ein auffallend anderes Verhalten. Dasselbe verblieb nämlich noch längere Zeit nach dem Erkalten weich und klebrig, namentlich am Boden. Es bildete sonst eine graugelbe krystallinische Masse mit ausgebildeten Krystallen in den Höhlungen. Da ich auch hier die Reinigung durch Destillation unter vermindertem Druck vorzunehmen beabsichtigte, versuchte ich es ebenfalls in einer zweifach tubulierten Retorte mit Vorlage aus einem Stück. Allein un-

[1]) Pogg. Ann. **59**, 79. [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 940. 1350.

vorhergesehene Schwierigkeiten traten mir hierbei in den Weg. Die Flüssigkeit, heftig siedend und stossend, wurde dadurch zuweilen mit in die Vorlage geschleudert.

Um einer solchen Verunreinigung vorzubeugen, wurde ein Fraktionskolben mit besonders langem Hals und angeschmolzener Vorlage, wie beistehende Figur (Fig. 2) zeigt, angewendet. Der Kolben *A* ist nebst Vorlage *B* aus einem Stück. Die letztere ist zum ersteren in einem spitzen Winkel angesetzt, so dass man dem ganzen Fraktionskolben eine schräge Stellung geben kann, ohne dass das Verbindungsstück *C* zu flach zu liegen käme. Dadurch kann, zumal die Vorlage hoch angesetzt ist, nichts hinübergerissen werden. Das Verbindungsstück ist ausserdem weit und kann ein Verstopfen gänzlich vermieden werden. Der kleine Ansatz an der Vorlage dient zum Einleiten der Kohlensäure und ermöglicht ein Evakuieren vor der Destillation. Das ganze wird passend mit einem Mantel aus Asbestpappe *abcd* umgeben, auf welchem zwei kleine Schornsteine *e* und *f* zum Abzuge der Heizgase angebracht sind, um mit einem kräftig wirkenden Gasbrenner die nötige Wärme erzielen zu können.

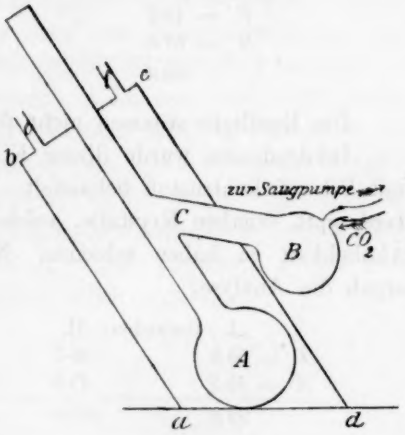


Fig. 2.

Die Destillation ging mit Siedeerleichterung ohne Störung vor sich. Zuerst bildete sich bei 235° ein Eisblumen ähnliches Sublimat in dem Verbindungsstück. Das Thermometer stieg dann allmählich bis 286° und inzwischen ging eine schwach rötliche Flüssigkeit über, die in der Vorlage eine schwefelgelbe Masse bildete. Auffallender Weise hatte namentlich der letzte Teil des Destillates, bei ungefähr 300°, grosse Neigung im Verbindungsrohr zu erstarren. Durch vorsichtiges Erwärmen lässt sich dies leicht verhüten. Die Destillation ging bei 10—11 mm Druck zwischen 286 — 332° vor sich. Nach dem Erkalten bildete das Destillat zwei deutlich voneinander verschiedene Körper. Der zuerst übergegangene Teil war von gelber, halbfester Beschaffenheit, darüber lag ein festerer Körper von krystallinischer Struktur, welcher auf der Bruchfläche stark glänzte.

Zur Untersuchung wurden beide Schichten mechanisch voneinander

getrennt, was durch die verschiedenartige Konsistenz sehr gut auszuführen ist, und jede für sich im Rohr eingeschlossen.

Der zuerst übergegangene Körper, also die untere Schicht, anfangs von weicher Konsistenz, war anderen Tages hart und wurde direkt analysiert:

	I.	Gefunden:	II.	Ber. für P_2S_3.
P	= 42·3		42·0	39·2%
S	= 57·5		57·6	60·7%
	99·8		99·6	99·9%

Die Resultate stimmen nicht für das vermutete Produkt P_2S_3.

Infolgedessen wurde dieser Körper mehrere Male kalt und heiss mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Die Auszüge, im Kohlensäurestrom verdampft, ergaben Krystalle, welche mit der vorigen Verbindung P_4S_3 Ähnlichkeit zu haben schienen. Nach dreimaligem Umkrystallisieren ergab die Analyse:

	I.	Gefunden:	II.	Ber.: f. P_2S_3	P_4S_3
P	= 56·5		56·7	39·2	56·4%
S	= 43·3		43·5	60·7	43·6%
	99·8		100·2	99·9	100·0

Die Werte passen auch nicht für P_2S_3, aber sehr gut für P_4S_3. Somit war diese Verbindung, übrigens in verhältnismässig geringer Menge, nachgewiesen, nachdem sie sich schon vorher durch ihre Krystallform, nämlich rhombische Prismen, sowie ihre Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff, die besonders charakteristisch ist, verraten hatte. Es war dies ein ganz unerwartetes Resultat.

Einer weiteren Untersuchung wurde nun der getrocknete Rückstand unterworfen. Auch hier passten die Resultate nicht für P_2S_3.

	I.	Gefunden:	II.	Ber. f. P_2S_3.
P	= 42·5		42·7	39·2%
S	= 57·4		57·1	60·7%
	99·9		99·8	99·9

Ich vermutete ein Gemisch zweier Verbindungen und versuchte daher durch Schwefelkohlenstoff eine Trennung zu erzielen. Zu diesem Zweck wurde der Körper in ein Röhrchen eingefüllt, welches beiderseits mit Asbestpfropfen geschlossen war, und darauf in ein Rohr mit Schwefelkohlenstoff und Kohlensäure eingeschlossen zwei Stunden auf 120° erhitzt. Noch warm (20 — 30°) wurde die Lösung ausgegossen und darauf im Kohlensäurestrom verdunstet. Der gelbe, krystallinische Körper ergab:

	I.	Gefunden: II.	Ber.: f. P_4S_5	P_4S_6
P =	42·2	41·7	43·6	39·2%
S =	57·6	58·2	56·3	60·7%
	99·8	99·9	99·9	99·9

Wenn die gefundenen Zahlen im Vergleich gestellt werden sollen, könnten nur P_4S_5 und P_4S_6 passend in Betracht kommen. Da nach nochmaliger, gleicher Behandlung der Analyse dasselbe Resultat erzielt wurde, wäre wohl nur anzunehmen, dass zwei Verbindungen gemischt vorliegen, von gleichem Siedepunkt und gleich schwerlöslich in Schwefelkohlenstoff zusammen auskrystallisierend. Eine mit den obigen Resultaten übereinstimmende Beobachtung hat auch Mai[1]) gemacht.

Ich unterbrach die weitere Untersuchung dieses Körpers und hoffte bei der oberen, gleich anfangs härteren Schicht Aufklärung zu finden. Dieser schwach bläulich schimmernde Körper wurde mit Schwefelkohlenstoff behandelt und darauf getrocknet. Die Lösungen hinterliessen äusserst wenig Rückstand. Der Körper selbst ergab:

	I.	Gefunden: II.	Ber. f. P_2S_3.
P =	36·8	34·5	39·2%
S =	63·1	65·3	60·7%
	99·9	99·8	99·9

Da hiernach kein einheitliches Produkt vorlag, glaubte ich in einer zum zweiten Male vorgenommenen Destillation den sichersten Weg der Reinigung zu haben. Ich destillierte deshalb wieder bei demselben Druck und verwarf ungefähr das erste Drittel, da es von weicher Konsistenz war. Die letzten zwei Drittel, zum dritten Male destilliert, gingen bei 315—335° über und bildeten in der Vorlage einen äusserst harten, gelben, krystallinischen Kuchen. Nach der üblichen Behandlung mit Schwefelkohlenstoff ergab die Analyse:

	I.	Gefunden: II.	Ber.: f. P_2S_3	P_4S_7
P =	35·7	35·4	39·2	35·6%
S =	64·2	64·4	60·7	64·3%
	99·9	99·8	99·9	99·9

Die Werte für P_4S_7 passen für die gefundenen Zahlen am besten. Ich hätte bei diesem unerwarteten Resultate eine Zersetzung bei den Destillationen vermuten können, allein auch Mai[1]) hat hier dieselben Erfahrungen auf etwas andere Weise gemacht.

Ich beabsichtigte nun die Molekulargewichte zu ermitteln.

---

[1]) Lieb. Ann. **265**, (2) 192.

Molekulargewichtsbestimmung.

Diese Bestimmungen hoffte ich auch durch die Siedemethode erledigen zu können. Von P_4S_3 liegen bereits auf Seite 209 die diesbezüglichen Versuche vor. Für P_4S_7 konnte ich trotz vielfacher Versuche kein passendes Lösungsmittel finden. Entweder war die Löslichkeit zu gering oder aber das Lösungsmittel wirkte zersetzend ein und war so unbrauchbar. Demnach musste ich mich zur Bestimmung der Dampfdichte entschliessen. Hierbei hatte ich mein Augenmerk besonders auf zwei wesentliche Punkte zu richten. Bei den Destillationen hatte ich die Beobachtung gemacht, dass die Gegenwart von Kohlensäure und der verminderte Druck die Zersetzung der Körper verhinderte. Diese Verhältnisse waren daher bei den beabsichtigten Dampfdichtebestimmungen in Betracht zu ziehen. Ein Apparat, der derartige Bedingungen erfüllen kann, ist kürzlich von Lunge und Neuberg[1]) zusammengestellt.

Beim Tetraphosphortrisulfid wurde Schwefel, beim Tetraphosphorheptasulfid jedoch Diphosphorpentasulfid als Heizmittel verwendet. Die Entzündung des letzteren kann durch Einleiten von Kohlensäure in den Mantel leicht verhütet werden.

Tetraphosphortrisulfid P_4S_3.

Substanz	cc Gasvolumen	Dampfdichte		Molekular-Gewicht	
		Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
0·0342	4·6	7·43	7·62	214·6	220
0·0370	4·9	7·55	—	218	—

Tetraphosphorheptasulfid P_4S_7.

0·0328	2·8	11·71	12·05	338·2	348
0·0349	3·0	11·63	—	335·9	—

Schon früher, als man P_2S_3 noch für ein einheitliches Produkt ansah, sind für die Dichte die Werte 10·2 bei höherer und 12·0 bei niedriger Temperatur gefunden.

Es hat sich somit gezeigt, dass beim Zusammenschmelzen von zwei Atomen rotem Phosphor und 3 Atomen Schwefel die Verbindung P_4S_3 in geringer Menge neben P_4S_7 gebildet hatte. Auf Grund der Dampfdichtebestimmung kann wohl auch dieser Körper als eine chemische Verbindung angesehen werden.

Triphosphorhexasulfid P_3S_6.

Mit diesem Körper haben sich namentlich Seiler[2]) und Ramme[3]) beschäftigt.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **24,** 729. [2]) Inaug.-Dissert. Göttingen 1876.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **12,** 940. 1350.

Ich wählte zur Darstellung die bereits mit Erfolg angewandte Methode des Zusammenschmelzens von drei Atomen rotem Phosphor und sechs Atomen Schwefel. Da ich auch hierbei zur Reinigung eine Destillation ausführen wollte, wurde das Gemisch direkt in den Fraktionskolben eingetragen. Die Reaktion verlief auch hier ohne besondere Erscheinungen wie bei den vorigen Präparaten. Das Rohprodukt bildete eine graugelbe, harte, krystallinische Masse. Die Destillation wurde bei einem Druck von 10 — 12 mm ausgeführt und ging mit wenig Vorlauf bei 335 — 345° vor sich. Das Destillat bildete zuerst eine rötliche Flüssigkeit, welche in der Vorlage zu einer gelben, krystallinischen Masse erstarrte. Nach einer Behandlung mit Schwefelkohlenstoff, in welchem sich fast gar nichts löste, ergab die Analyse:

	I.	Gefunden: II.	Ber. f. P_3S_6
P =	31·2	31·6	32·6%
S =	69·0	68·3	67·4%
	100·2	99·9	100·0

Da diese Werte nicht sonderlich gut auf P_3S_6 passten, unterwarf ich den Körper einer zweiten Destillation. Dieselbe ging bei 10 mm Druck zwischen 335 — 338° vor sich und zwar ohne Vorlauf. Der schwach grünlichgelbe Dampf kondensierte sich zu einer rötlichen Flüssigkeit und bildete beim Erkalten eine rein gelbe strahlig krystallinische Masse. Der Schmelzpunkt lag bei 296 — 298°.

Die jetzige Analyse liess es wahrscheinlicher erscheinen, dass ein reines Präparat vorlag:

	I.	Gef.: II.	Ber. f. P_3S_6
P =	32·4	32·5	32·6%
S =	67·3	67·5	67·4%
	99·7	100·0	100·0

Molekulargewichtsbestimmung.

Leider wurde auch für diesen Körper kein passendes Lösungsmittel gefunden. Demgemäss schritt ich zur Dampfdichtebestimmung. Als Heizmittel wurde Diphosphorpentasulfid angewendet:

Triphosphorhexasulfid P_3S_6.

g-Substanz	cc Gasvolum	Dampfdichte		Molekular-Gewicht	
		Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
0·0289	3·0	9·63	9·87	278·1	285
0·0339	3·5	9·68	—	279·6	—

Demnach bildet sich beim Zusammenschmelzen von drei Atomen rotem Phosphor und sechs Atomen Schwefel nur eine Verbindung Triphos-

phorhexasulfid P_3S_6, welche nach den obigen Daten als chemische Verbindung aufgefasst werden kann.

Diphosphorpentasulfid P_2S_5.

Die Bereitungsmethoden, deren sich Berzelius[1]), Ramme[2]) und Kekulé[3]) bedienten, sind sehr verschieden. Das Zusammenschmelzen von rotem Phosphor und Schwefel, welches bei den vorigen Präparaten gute Erfolge erzielt hatte, war schon bei diesem Diphosphorpentasulfid von Kekulé[3]) und V. und C. Meyer[4]) angewendet. Demnach verfuhr ich in folgender Weise: 18·5 Teile roter Phosphor und 40 Teile Schwefel wurden in der üblichen Weise zusammengeschmolzen. Die Reaktion verlief in gleicher Weise wie bei P_4S_3. Das Rohprodukt bildete eine graue, krystallinische, harte Masse mit ausgebildeten Krystallen in den Höhlungen und wurde ebenfalls einer Destillation unter vermindertem Druck unterzogen. Jedoch wurde hier die erste Hälfte des Destillats verworfen und der Rest nochmals destilliert. Bei 336—340° unter einem Druck von 10 mm kondensierte sich im Verbindungsstück eine rötliche Flüssigkeit, die in der Vorlage zu einer gelben Masse erstarrte. Das Produkt bildete hellgelbe, derbe Krystalle und hatte seinen Schmelzpunkt bei 274—276°. Die Analyse ergab:

	I.	Gef.	II.	Ber. f. P_2S_5
P	= 28·1		28·2	27·9%
S	= 71·8		71·6	72·0%
	99·9		99·8	99·9

Das Präparat entsprach demnach der gewünschten Zusammensetzung.

Molekulargewichtsbestimmung.

Nachdem auch hier die verschiedensten Lösungsmittel nicht passend erschienen, führte ich die Dampfdichtebestimmung aus.

Diphosphorpentasulfid P_2S_5.

g-Substanz	cc Gasvolum	Dampfdichte		Molekular-Gewicht	
		Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
0·0264	3·5	7·54	7·69	217·8	222
0·0303	4·0	7·57	—	218·7	—

Auch diese Resultate berechtigen zu dem Schluss, dass beim Zusammenschmelzen von rotem Phosphor und Schwefel im obigen Verhältnis nur eine chemische Verbindung: Diphosphorpentasulfid P_2S_5 entstanden ist.

[1]) Pogg. Ann. **59**, 79 u. s. w. [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 940. 1350.
[3]) Ann. f. Chem. **90**, 310. [4]) Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 610.

II.

Schmelzpunkte von Gemengen aus Phosphor und Schwefel.

1. Zweck der Versuche. 2. Apparat. 3. Methode. 4. Experimenteller Teil mit graphischer Darstellung. 5. Resultate der Untersuchung. Ergebnisse beider Untersuchungen.

Im Anschluss an die vorhergehende Abhandlung sollten noch die Schmelzpunkte von Gemengen aus Phosphor und Schwefel festgestellt werden. Einmal konnten vielleicht die daraus erzielten Resultate zur weiteren Aufklärung über die im vorigen Teil behandelten, schwer zugänglichen Schwefelphosphide P_4S und P_4S_2 dienen, und dann weiter auch Schlüsse auf die Molekulargrösse des Schwefels gezogen werden.

Da die Bestimmung des Schmelzpunktes von gewöhnlichem Phosphor allein schon im Kapillarrohr und an der Luft schwer ausführbar ist, so verbietet dies die bei weitem leichtere Entzündlichkeit der Gemenge beider Elemente erst recht. Infolgedessen wurden die Erstarrungstemperaturen gewisser Mengen im Kohlensäurestrom bestimmt, welche ja nach Landolt[1]) sichere Resultate erzielen lassen.

Der Apparat, welcher zu den Versuchen diente, weicht nur wenig von dem von Küster[2]) zu ähnlichen Untersuchungen benutzten Beckmannschen[3]) Gefrierapparat ab. Ich habe nur noch einen zweiten seitlichen Ansatz am inneren Rohr für praktisch befunden, um bei unbedingt notwendiger Gegenwart von Kohlensäure das Eintragen von Schwefel zu dem bereits eingefüllten Phosphor schneller erreichen und dadurch den Zutritt der Luft, auch damit verbundene Bildung von rotem Phosphor oder sogar Anbrennen nach Möglichkeit beseitigen zu können. Das Thermometer war in $^1/_{10}$-Grade geteilt, die Skala reichte von -10^0 bis $+60^0$. Das Ablesen desselben geschah mittels eines Kathetometerfernrohrs. Als Schmelzbad diente ein Thermostat, nach Ostwald[4]) in etwas verkleinertem Massstabe. Zum Schmelzen des Schwefels war der Thermostat mit Paraffinöl konstant auf 125^0, für Phosphor und Gemenge beider Elemente mit Wasser, bedeckt mit Paraffinöl auf 55^0 gehalten. Als Kühlbad wurde stets ein gleichgefüllter Thermostat benutzt, dessen Temperatur etwa $1—2^0$ unter dem Erstarrungspunkt lag.

Zum Verlauf der Schmelzpunktsbestimmung des Schwefels ist nichts besonders zu bemerken.

---

[1]) Diese Zeitschr. 4, 349. [2]) Diese Zeitschr. 8, 577.
[3]) Diese Zeitschr. 2, 639. 1888.
[4]) Diese Zeitschr. 2, 565.

Das Verfahren beim Phosphor war folgendes: Das innere Rohr wurde mit Kohlensäure gefüllt, mit Gummistopfen verschlossen und gewogen, darauf unter beständigem Einleiten von Kohlensäure der gut getrocknete Phosphor eingefüllt, schnell wieder geschlossen und gewogen. Durch Eintauchen in den warmen Thermostaten wurde nun der Phosphor möglichst schnell geschmolzen, währenddem der obere Stopfen gegen den mit Thermometer und Rührer versehenen vertauscht. Erst nach vollständigem Schmelzen habe ich den Luftmantel angefügt und das Thermometer samt Rührer langsam in die Flüssigkeit eingesenkt. Je schneller diese ersteren Operationen ausgeführt werden, desto vorteilhafter ist es.

Der Phosphor bildet geschmolzen eine klare, durchsichtige, goldgelbe Flüssigkeit und wurde nur in dieser unveränderten Form zu weiteren Untersuchungen verwendet. Hatte sich roter Phosphor gebildet, welcher zuerst obenauf schwimmt und beim Rühren die Flüssigkeit rot färbt, so wurde der Versuch verworfen.

Um Gemenge beider Elemente zu erhalten, halte ich nur das eine Verfahren, nämlich Schwefel zum Phosphor hinzuzufügen, ausführbar, da anderenfalls, um den ersteren zu schmelzen und eine Lösung zu ermöglichen, eine zu hohe Temperatur (115°) angewendet werden muss, wobei Explosionen resp. Entzündungen auftreten.

Das Verfahren dieser Bestimmungen habe ich, auch bei Gegenwart von Kohlensäure, in der Weise gehandhabt, dass zu dem, wie oben geschildert, eingefüllten Phosphor von Schwefelkohlenstoff befreiter Schwefel eingetragen wurde und zwar in Pulverform, um die Auflösung zu beschleunigen. Das Wiegerohr, welches den Schwefel enthält, wird in den zweiten seitlichen Ansatz eingeführt und einige Zeit vor dem Ausschütten gewartet, um auch hier die Luft durch einen lebhaften Kohlensäurestrom zu verdrängen.

Diese Versuche waren, abgesehen von der leichten Entzündlichkeit, unter Umständen sehr langwierig. Zudem habe ich auch hier nur die Resultate derjenigen Lösungen für richtig erachtet, welche frei von rotem Phosphor waren. Denn bei anderen Lösungen kann man erstens nicht feststellen, ob sich der Schwefel vollkommen gelöst hat, und dann ist auch das Verhältnis vom Gelösten zum Lösungsmittel ein anderes geworden.

Das Kühlbad muss bis auf die vermutete Temperatur minus 1—2° gehalten, oder, falls noch keine Erstarrung eintritt, weiter abgekühlt und dann mehrere Male unter gleichen Bedingungen beobachtet werden. Die Herbeiführung der Krystallisation bei ca. 20 % Schwefel dauerte

oft stundenlang und erfordert namentlich die richtige Kühlbadtemperatur, da sonst bedeutende Schwankungen eintreten.

Waren die Versuchsreihen beendet, so wurde nach vollständigem Abkühlen zur Verhütung der Entzündung schnell Wasser eingegossen und erst dann mit aller Aufmerksamkeit das Thermometer aus dem Gemenge durch das Wasser herausgezogen, wobei übrigens auch noch grosse Vorsicht anzuwenden ist.

Die nun angeführten Zahlen sind stets die Mittelwerte mehrerer Beobachtungen und die Rudbergschen[1]) oberen Errstarrungspunkte.

Schwefel[2]).	Phosphor[3]).
Aus 10 Beobachtungen:	Aus 10 Beobachtungen:
115·2°	44·20°
115·1°	44·20°
115·0°	44·22°
115·0°	44·21°
114·9°	44·20°
114·9°	44·20°
114·9°	44·18°
115·0°	44·20°
115·0°	44·18°
115·0°	44·21°
1150·0°	442·00°

ergab sich der Mittelwert 115·0°. wurde der Wert 44·20° angenommen.

Die Versuche der Gemenge sind auf Seite 220 angeführt.

Leider konnten weitere Versuche nicht vorgenommen werden, da die Löslichkeit des Schwefels im Phosphor eine begrenzte ist. Der letzte Versuch No. 30 giebt die gefundene Maximaldepression an.

Die Berechnung der Erniedrigung ergiebt sich aus folgender Formel[4]):

$$m = \frac{100\,\mathrm{g}.K}{G.\Delta}$$

als:

$$\Delta = \frac{100\,\mathrm{g}\,K}{G.m}.$$

Die Konstante für Phosphor liegt bis jetzt noch nicht vor. Bei Anwendung der Daten: Schmelzpunkt 44·2°, latente Schmelzwärme 5·24 wurde nach der Formel van't Hoffs[5]):

[1]) Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie (2. Aufl.) I, 1024.

[2]) Wie auf Seite 200 Anm. 1 im ersten Teile dieser Abhandlung beschrieben, nochmals gereinigt.

[3]) Der Phosphor, von Kahlbaum in Berlin bezogen, war von vorzüglichem Aussehen, nur schwach hellgelb und wurde daher direkt benutzt.

[4]) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie (2. Aufl.) I, 765.

[5]) Nach Person: Ostwald, Lehrb. der allgem. Chem. (2. Aufl.) I, 1012. 761.

$$K = \frac{2\,T^2}{100\,L}$$

der Wert 384 (384·03) ermittelt.

Beim Vergleich der beobachteten und berechneten Werte ergiebt sich eine gute Übereinstimmung bei einer regelmässigen Abweichung.

	Angewandte Substanzen:		Gewichtsprozente:		Erniedrigung		Differenz	Molekulargewicht von Schwefel
	g-Phosphor	g-Schwefel	Phosphor	Schwefel	Gef.	Berechn.		
1.	48·55	0·1600	99·67	0·33	0·54	0·49	+ 0·06	234·6
2.	„	0·1705	99·33	0·67	1·10	1·01	+ 0·09	236·0
3.	„	0·2095	98·90	1·10	1·75	1·65	+ 0·10	241·4
4.	„	0·3005	98·30	1·70	2·65	2·55	+ 0·10	246·3
5.	„	0·3755	97·56	2·44	3·79	3·66	+ 0·13	247·3
6.	„	0·3350	96·91	3·09	4·76	4·64	+ 0·12	249·3
7.	„	0·2560	96·42	3·58	5·53	5.38	+ 0·15	248·5
8.	„	0·2835	95·88	4·12	6·34	6·19	+ 0·15	249·6
9.	„	0·2820	95·35	4·65	7·18	6·98	+ 0·20	248·7
10.	„	0·4180	94·57	5·43	8·40	8·15	+ 0·25	248·2
11.	„	0·6697	93·35	6·65	10·28	9·98	+ 0·30	248·4
12.	„	0·6005	92·28	7·72	11·98	11·58	+ 0·40	247·4
13.	„	0·6940	91·08	8·92	13·99	13·39	+ 0·60	244·7
14.	„	0·5390	90·17	9·83	15·55	14·75	+ 0·80	242·8
15.	„	0·9500	88·60	11·40	18·00	17·10	+ 0·90	243·2
16.	32·66	0·2276	99.31	0·69	1·09	1·04	+ 0·05	243·1
17.	„	0·1885	98·75	1·25	1·98	1·88	+ 0·10	242·4
18.	„	0·4535	97·41	2·59	4·00	3·90	+ 0·10	248·6
19.	„	0·2030	96·83	3·17	4·86	4·76	+ 0·10	250·5
20.	„	0·2700	96·06	3·94	6·02	5·92	+ 0·10	251·3
21.	42·39	2·1190	95·29	4·71	7·22	7·07	+ 0·15	250·5
22.	„	4·2380	90·92	9·08	13·83	13·63	+ 0·20	252·1
23.	„	6·3570	86·96	13·04	20·06	19·56	+ 0·50	249·6
24.	23·45	2·3475	90·90	9·10	14·05	13·65	+ 0·40	248·7
25.	„	3·7025	79·49	20·51	31·35	30·75	+ 0·60	251·2
26.	20·25	4·1550	79·47	20·51	31·25	30·75	+ 0·50	251·9
27.	32·89	4·9320	86·96	13·04	19·96	19·56	+ 0·50	250·8
28.	„	6·5790	83·34	16·66	25·61	25·01	+ 0·60	249·8
29.	„	8·2230	79·99	20·01	30·81	30·01	+ 0·80	249·4
30.	Maximaldepression		—	—	36·20	—	—	—

Die graphische Darstellung[1]) giebt ein übersichtliches Bild der Verhältnisse. Bei derselben sind die Gewichtsprozente als Abscissen und die Erstarrungstemperaturen als Ordinaten eingetragen.

Von den beiden Schwefelphosphiden P_4S und P_4S_2 kann nur das erstere hier berücksichtigt werden. Das zweite war durch die begrenzte Löslichkeit des Schwefels ausgeschlossen. Sowohl der Erstarrungspunkt in einer Reihe, als auch der gesondert beobachtete zeigt einen in das allgemeine Bild passenden Wert. Es ist auch schwerlich anzunehmen, dass diese Temperatur, bei welcher der Körper von Berzelius dargestellt wurde, hoch genug sei, um eine Lockerung des Schwefelmolekel

[1]) Dieselbe giebt die Versuche Nr. 1—15 und 27—30 wieder.

$= S_8$, wie sie nach den jetzigen Ansichten hier vorliegt, zu ermöglichen und damit Gelegenheit zur Bildung einer chemischen Verbindung zu geben. Auch für P_4S_2 darf wohl dasselbe gesagt werden. Die Krystalle,

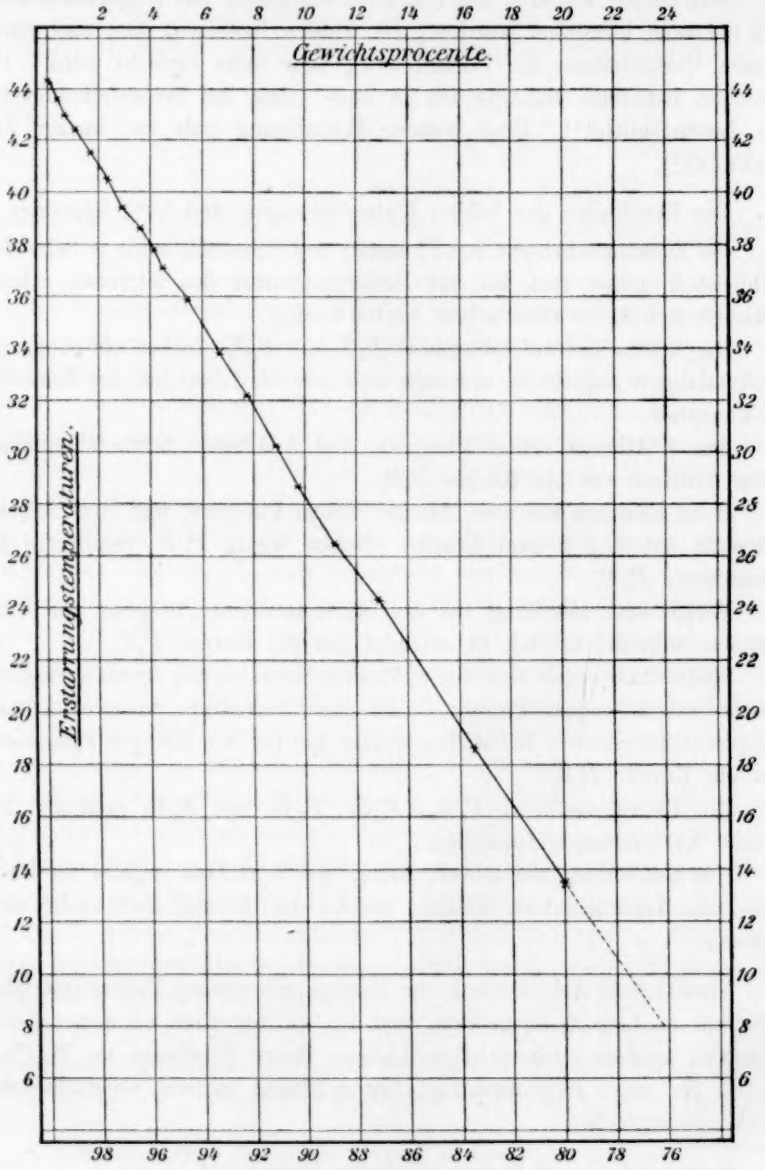


Fig. 3.

welche sich bei gewöhnlicher Temperatur aus der durch Erwärmen erhaltenen Lösung ausscheiden, sind daher wohl nur mit Phosphor mehr oder weniger verunreinigter Schwefel.

Schliesslich ist auch aus den Erniedrigungen das Molekulargewicht für Schwefel berechnet worden. Die Zahlen beweisen, dass auch unter diesen Verhältnissen die Formel $= S_8$ sehr nahe erreicht wird. Die gleichen Resultate erlangte ich ja auch schon bei Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel[1]). Eine weitere Bestätigung gab vor kurzer Zeit Sakurai[2]).

Die Ergebnisse der beiden Untersuchungen sind kurz folgende:

Bei Zusammenbringen von Phosphor und Schwefel, beide in Schwefelkohlenstoff gelöst und bis zur Siedetemperatur des letzteren erhitzt, bildeten sich keine chemischen Verbindungen.

Die beiden Schwefelphosphide P_4S und P_4S_2, früher als chemische Verbindungen angesehen, erweisen sich nur als Lösungen des Schwefels in Phosphor.

Aus 4 Atomen rotem Phosphor und 3 Atomen Schwefel entstand beim Erhitzen nur ein Körper P_4S_3,

Beim Erhitzen von zwei Atomen rotem Phosphor und drei Atomen Schwefel entstanden zwei Körper. Neben wenig P_4S_3 resultierte zur Hauptsache P_4S_7.

Wurde eine Mischung aus drei Atomen rotem Phosphor und sechs Atomen Schwefel erhitzt, so entstand nur ein Körper P_3S_6.

Schliesslich ergab sich aus 5 Atomen Schwefel mit einem geringeren Überschuss an rotem Phosphor, als dem Verhältnis zu zwei Atomen entspricht, in gleicher Behandlungsweise wie bei den übrigen Präparaten nur ein Körper P_2S_5.

Die Phosphorsulfide: P_4S_3, P_4S_7, P_3S_6 und P_2S_5 sind als chemische Verbindungen anzusehen.

Die Molekulargewichtsbestimmung des Schwefels ergiebt im Phosphor, als Lösungsmittel, Zahlen, welche der Formel $= S_8$ sehr nahe kommen.

Vorstehende Arbeit wurde im zweiten chemischen Universitätslaboratorium zu Leipzig ausgeführt, und sei es mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Ostwald, für seine liebenswürdige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

[1]) Seite 200. [2]) Proceed. Chem. Soc. 1892, S. 151.

Studien über chemische Gleichgewichtszustände.

Von

Stefan Bugarszky.

Zweite Mitteilung.

Vorgelegt der ungarischen Akad. der Wissensch. in der Sitzung vom 19. Juni 1893 vom O. M. und Klassenpräsidenten Carl v. Than.

Die Doppelsalze zerfallen nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse in zwei Gruppen[1]). Die eine umfasst jene, welche auch in wässriger Lösung bestehen (komplexe Salze), — die zuerst erkannten Repräsentanten dieser Gruppe sind das Kaliumferrocyanid, ferner Natriumplatinchlorid und Kaliumsilbercyanid; — zur zweiten Gruppe gehören jene Doppelsalze, die in wässeriger Lösung in ihre einfachen Komponenten zerfallen (eigentliche Doppelsalze), — ein solches ist der schon lange bekannte Alaun. Zur Entscheidung der Frage, ob ein Doppelsalz auch in wässeriger Lösung als solches existiert, wurden verschiedene Methoden benützt. Daniell und Hittorf stellten die Konstitution des $K_4Fe(CN)_6$, $KAg(CN)_2$ und Na_2PtCl_6 auf elektrolytischem Wege, durch Bestimmung der Ionen fest; Marignac und andere suchten aus Diffusionsversuchen, Thomsen und Berthelot auf thermochemischem Wege, aus der Bildungswärme auf die Beständigkeit oder den Zerfall des Doppelsalzes in wässeriger Lösung zu schliessen.

Aus der thermochemisch gemessenen, ziemlich bedeutenden Bildungswärme der Quecksilberdoppelsalze aus ihren Komponenten, so des Kaliumquecksilberbromids (K_2HgBr_4) aus KBr und $HgBr_2$, folgt, dass dieses wenigstens zum Teil auch in wässeriger Lösung existiert; andererseits folgt jedoch aus Diffusionsversuchen von Marignac, für einige analog konstituierte Quecksilberdoppelsalze, dass diese im Gegenteil in Wasser zum grössten Teil zerfallen.

Da also kein exakter Grund vorhanden war in wässeriger Lösung die Existenz des komplexen Salzes anzunehmen, drückte ich in meiner ersten Mitteilung[2]) über das Gleichgewicht zwischen Kaliumbromid,

---

[1]) Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 1. Teil, S. 616.

[2]) Diese Zeitschr. **11**, 668. 1893.

Merkurioxyd, Merkuribromid, Kaliumhydroxyd und Wasser die Reaktion durch folgende Gleichung aus:

$$2\,KBr + HgO + H_2O \rightleftarrows 2\,KOH + HgBr_2,$$

umsomehr, als die Abweichungen vom Gesetz der Massenwirkung durch die Annahme der Bildung des komplexen Salzes K_2HgBr_4 nicht vermindert, sondern von derselben Grössenordnung blieben, wie bei der obigen Reaktion.

Wie aus dem folgenden ersichtlich, widersprechen jedoch meine Versuche dem Massenwirkungsgesetz nicht, wie von mir früher behauptet wurde. Ich folgte nämlich der in der Litteratur häufig vorkommenden irrigen Angabe, wonach die aktive Masse eines mit n Molekeln an einer Reaktion teilnehmenden Körpers einfach ist, während richtiger c^n [1]) genommen werden muss. Unzweifelhaft ist die letztere Annahme die richtige, da sie auch theoretisch aus kinetischen Betrachtungen und aus dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie folgt [2]).

Die ersterwähnte irrige Definition der aktiven Masse giebt, wenn die Anfangskonzentration des Quecksilberbromids und Kaliumhydroxyds gleich null ist, und im Gleichgewichtszustand sich ξ Äquivalente KOH gebildet haben, im ersten Fall

$$\frac{p - \xi}{\xi^2} = \text{konst.},$$

und wenn wir die Bildung des komplexen Salzes K_2HgBr_4 annehmen,

$$\frac{p - 2\xi}{\xi^2} = \text{konst.}$$

als Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes, welche zwei Formeln sich wegen der Kleinheit des ξ im Verhältnis zu p nicht wesentlich unterscheiden.

Ich suchte die Erklärung der Abweichung vom Massenwirkungsgesetz darin, dass das Quecksilberbromid als schlechtleitender Elektrolyt zwar nur in geringem, doch bei den verwendeten verschiedenen Verdünnungen in sehr verschiedenem Masse dissociiert, welcher Umstand in der Weise berücksichtigt werden sollte, dass man nur den dissociierten Bruchteil des Quecksilberbromids als aktiv in Rechnung zieht; dies ist jedoch beim gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse vorläufig unmöglich.

Inzwischen hat Herr H. Jahn in Berlin in einem an Herrn Prof. v. Than gerichteten Privatschreiben, dessen Inhalt mir Herr Professor v. Than freundlichst bekannt gab, der Meinung Ausdruck gegeben, dass

---

[1]) Nernst, Theoret. Chemie 346. 1893. [2]) Ebendaselbst 511.

die von mir untersuchte Reaktion wahrscheinlich durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$4\,KBr + \underbrace{HgO}_{\text{konst.}} + \underbrace{H_2O}_{\text{konst.}} \rightleftarrows 2\,KOH + K_2HgBr_4.$$

Herr Jahn nimmt daher in wässeriger Lösung das komplexe Salz K_2HgBr_4 an, er setzt weiter voraus, dass dasselbe schon bei mässigen Verdünnungen ($^1/_{10}$—$^1/_{100}$-normal) fast vollständig in die Ionen K und $HgBr_4$ dissociiert.

Diese Auffassung begründet Herr Jahn in seinem Briefe folgendermassen:

1. Nach thermochemischen und optischen Messungen, sowie Diffusionsversuchen sind die komplexen Quecksilbersalze in wässeriger Lösung sehr beständig.

2. So grosse Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz, wie die in Rede stehenden, können nicht durch einen verschiedenen Dissociationszustand der im Gleichgewicht befindlichen Körper bedingt sein.

3. Wenn wir die zuletzt erwähnte Reaktionsgleichung als gültig annehmen, so stimmen meine Messungen mit dem Massenwirkungsgesetz sehr gut überein.

Ich schliesse mich dieser Interpretation der untersuchten Reaktion sehr gerne an, um so mehr, als dann nicht nur die in meiner ersten Mitteilung schon veröffentlichten Daten, sondern auch meine späteren Messungen, die zum Teile in ungarischer Sprache schon erschienen sind[1]), mit dem Massenwirkungsgesetz sehr gut übereinstimmen. Herrn Jahn spreche ich für seine freundliche Mitteilung meinen aufrichtigen Dank aus.

Obwohl das Bestehen des Kaliumbromomerkurat (mit den Ionen K und $HgBr_4$) in wässeriger Lösung schon dadurch an Wahrscheinlichkeit gewinnt, dass durch diese Annahme meine sämtlichen Versuche gut mit dem Massenwirkungsgesetz übereinstimmen, beabsichtige ich trotzdem zur endgültigen Klärung dieser Frage demnächst auf elektrolytischem Wege die Ionen des komplexen Salzes K_2HgBr_4 zu bestimmen.

Im Sinne der Dissociationstheorie lautet die obige Reaktionsgleichung folgendermassen:

$$4\,\bar{B}r + \underbrace{HgO}_{\text{konst.}} + \underbrace{H_2O}_{\text{konst.}} \rightleftarrows \overline{\overline{HgBr_4}} + 2\,\bar{O}H.$$

Bezeichnen wir mit c die Konzentration des Bromkaliums (Bromionen),

[1]) Mathematikai és Természettudományi Értesítö **11**, 300. 1893.

mit c_1 die des Kaliumhydroxyds (Hydroxylionen) und mit c_2 die des Kaliumquecksilbersbromids ($HgBr_4$-Ionen), so besteht im Gleichgewichtszustand nach dem Massenwirkungsgesetz die Relation[1]):

$$\frac{c^4}{c_1^2 c_2} = \text{konst.} \qquad \text{oder} \qquad \frac{c^2}{c_1 c_2^{1/2}} = \text{konst.}$$

Bedeutet p die ursprüngliche Konzentration[2]) des Bromkaliums (Bromionen) p' die des Kaliumhydroxyds (Hydroxylionen), q' die des Kaliumquecksilberbromids ($HgBr_4$-Ionen), und drückt ferner ξ aus, wieviel äquivalente Kaliumhydroxyde im Zustande des Gleichgewichts gebildet wurden, so gilt, wie leicht ersichtlich, für den Gleichgewichtsfall

$$\frac{(p-2\xi)^2}{\left(q'+\frac{\xi}{2}\right)^{1/2}(p'+\xi)} = \text{konst.} \qquad \text{(I)}$$

1. Versuchsreihe. Bei diesen Versuchen[3]) war die Anfangskonzentration des Kaliumhydroxyds, sowie die des komplexen Salzes gleich null. Für diesen Fall wird die obige Formel:

$$\frac{(p-2\xi)^2}{\xi\sqrt{\frac{\xi}{2}}} = \text{konst.} \qquad \text{(Ia)}$$

Die Resultate der Messungen sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Tabelle I.

p	$p-2\xi$	ξ	$\frac{(p-2\xi)^2}{\sqrt{\frac{\xi^3}{2}}}$
1·50000	1·2192	0·14045	39·94
1·00000	0·8336	0·08319	40·95
0·93646	0·7910	0·07273	45·11
0·87543	0·74093	0·06725	44·52
0·75018	0·63762	0·05628	43·06
0·62500	0·53658	0·04421	43·70
0·52178	0·45058	0·03560	42·74
0·50000	0·43176	0·03412	41·83
0·37508	0·32878	0·02315	43·40
0·33333	0·29263	0·02035	41·72
0·25000	0·22180	0·01410	41·56
0·18750	0·16089	0·00931	44·90
0·14242	0·12842	0·00700	39·81
0·12540	0·11332	0·00604	38·67
0·10000	0·09084	0·00458	37·67

[1]) Nernst, Theoretische Chemie 511. 1893.

[2]) Als Einheit der Konzentration wurde jene gewählt, bei welcher 1 Liter Lösung ein Grammmolekül des betreffenden Körpers enthielt.

[3]) Diese Zeitschr. **11**, 668. 1893.

Die Werte der letzten Spalte schwanken regellos um einen Mittelwert, die Abweichungen stammen daher von den Versuchsfehlern.

2. Versuchsreihe. Bei diesen Versuchen[1]) variierte die Anfangskonzentration des Bromkalium (p) und des Kaliumquecksilberbromids (q'), während die des Kaliumhydroxyds (p') gleich null war. Für diesen Fall ist daher

$$\frac{(p-2\xi)^2}{\xi\left(q'+\frac{\xi}{2}\right)^{1/2}} = \text{konst.} \qquad \text{(Ib)}$$

Die Versuche selbst wurden auf folgende Weise ausgeführt. In einen auf 250 cc geaichten Messkolben wurden genau 125 cc einer doppelt normalen Bromkaliumlösung gegeben, und dann, nach Zusatz veränderlicher Mengen Quecksilberbromid, bis zur Marke mit destilliertem Wasser verdünnt. Das Quecksilberbromid wurde anfangs in Lösung (welche in 50 cc 0·2304 g Quecksilberbromid enthielt), später, als die Menge desselben genügend gross war, um ein genaues Wägen zu gestatten, in Substanz der Bromkaliumlösung zugesetzt. Die so erhaltene Lösung wurde in zwei ungleiche Teile geteilt, und jeder für sich in Kolben mit eingeschliffenen Stöpseln wenigstens 24 Stunden mit überschüssigem Quecksilberoxyd digeriert.

Zur Konstanthaltung der Temperatur wurden die Kolben, in welchen die Digeration geschah, in ein grosses, etwa 100 Liter fassendes Wasserbad gesenkt. Das Wasserbad stand in einem Keller von fast konstanter Temperatur, so dass es nicht schwer hielt, die Temperatur des Wassers bis auf 0·1° konstant zu erhalten. Die Versuche wurden bei der Temperatur 12·5° meines Thermometers ausgeführt; nach Beendigung der Versuche ergab sich jedoch durch Vergleichung mit einem Normalthermometer eine Korrektion von — 0·2°.

Nach Eintritt des Gleichgewichts wurde in beiden Gemischteilen sowohl der Quecksilber-, als der Kaliumhydroxydgehalt bestimmt. Aus je zwei Bestimmungen wurde der Mittelwert genommen, und die so erhaltenen Versuchsdaten dienten zur Berechnung des ξ.

Da zu dieser Versuchsreihe noch sorgfältiger bereitete und gereinigte Präparate benutzt wurden, als zu den ersteren Versuchen, und ausserdem auch die hier benutzte Temperatur (12·3°) sich von der zuerst benutzten (12·5°) unterschied, so habe ich, um unmittelbar vergleichbare Resultate zu erhalten, nochmals den Gleichgewichtszustand

[1]) Mathematikai és Természettudományi Értesitö 11 k., 300 l. 1893.

auch für den Fall bestimmt, wenn die Anfangskonzentration des Bromkalium $p = 1$, und die des Kaliumhydroxyds (p') und Kaliummerkuribromats ($q' =$ null ist.

Die Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle enthalten:

Tabelle II.

p	q'	ξ	$\frac{(p-2\xi)^2}{\xi\sqrt{q'+\frac{\xi}{2}}}$
1·0000	0	0·0798	44·31
0·9980	0·0010	0·0792	44·19
0·9960	0·0020	0·0786	44·05
0·9920	0·0040	0·0773	43·90
0·9880	0·0060	0·0761	43·53
0·9840	0·0080	0·0750	43·48
0·9760	0·0120	0·0722	43·67
0·9680	0·0160	0·0700	43·37
0·9600	0·0200	0·0663	44·80
0·9520	0·0240	0·0652	43·52
0·9360	0·0320	0·0607	43·76
0·9200	0·0400	0·0559	44·79
0·9040	0·0480	0·0537	43·20
0·8900	0·0550	0·0506	43·41
0·8720	0·0640	0·0469	43·77

Der Ausdruck in der letzten Kolumne ist, wie es das Massenwirkungsgesetz erfordert, thatsächlich konstant.

3. Versuchsreihe. Die Anfangskonzentration des Bromkaliums ($p = 1$) und Kaliumquecksilberbromids ($q' = 0$) war konstant, die des Kaliumhydroxyds (p') hingegen war bei den verschiedenen Versuchen veränderlich. Es ist daher für diesen Fall

$$\frac{(1-2\xi)^2}{\left(\frac{\xi}{2}\right)^{1/2}(p'+\xi)} = \text{konst.} \qquad \text{(Ic)}$$

Der Versuch selbst wurde auf folgende Weise ausgeführt. Ich bereitete doppelt- normale Bromkaliumlösung und $^1/_2$-normale Kalilauge. Von der Bromkaliumlösung wurden genau 125 cc, und von der Kalilauge halb soviel cc, als wieviel Mal $^1/_{1000}$-normal die Lösung in Bezug auf das Kaliumhydroxyd werden sollte, in einen auf 250 cc kalibrierten Messkolben gegeben. Das Ganze wurde mit so viel Wasser verdünnt, dass das Gesamtvolum 250 cc betrug. Im übrigen war der Vorgang derselbe, wie bei der obigen, zweiten Versuchsreihe. Die Ergebnisse der Messungen enthält die folgende Tabelle:

Tabelle III.

p'	ξ	$\frac{(1-2\xi)^2}{(p'+\xi)\sqrt{\frac{\xi}{2}}}$
0	0·0798	44·36
0·0020	0·0772	45·95
0·0040	0·0753	46·92
0·0080	0·0739	46·16
0·0120	0·0718	46·18
0·0160	0·0693	46·82
0·0240	0·0656	46·51
0·0320	0·0619	46·43
0·0400	0·0583	46·46
0·0480	0·0553	46·09
0·0640	0·0488	46·22
0·0800	0 0426	46·55
0·0960	0·0380	46·22
0·1280	0·0293	46·62
0·1600	0·0229	46·62

Die Werte der letzten Spalte weichen nur sehr wenig voneinander ab, und zwar in positivem und negativem Sinne; die Abweichungen sind daher den unvermeidlichen Versuchsfehlern zuzuschreiben.

Auf Grund der mitgeteilten Versuche lässt sich daher aussprechen, dass in dem aus den Körpern KBr, HgO, $HgBr_2$, KOH und H_2O bestehenden chemischen System, — vorausgesetzt, dass das Wasser in grossem Überschuss vorhanden ist, und dass sich das Quecksilberbromid mit der äquivalenten Menge Kaliumbromid zu Kaliumbromomerkurat verbindet, — zwischen der Konzentration der gelösten Körper im Gleichgewichtszustande thatsächlich jener Zusammenhang besteht, welchen die chemische Statik auf Grund des Gesetzes der Massenwirkung für diesen Fall aufgestellt hat.

Über das Molekulargewicht der Überschwefelsäure.

Von

G. Bredig.

Das Molekulargewicht der Überschwefelsäure ist wiederholt von verschiedenen Autoren diskutiert worden, ohne dass meines Erachtens eine endgültige Lösung der Frage gefunden wurde[1]).

Zwar hat schon Herr Marshall mit Hilfe der Ostwaldschen Regel durch die elektrische Leitfähigkeit für das Kaliumpersulfat die Formel KSO_4 und damit die Einwertigkeit der Überschwefelsäure festzustellen versucht, doch scheint er hierzu infolge eines unglücklichen Zufalls als Vergleichswerte die ältesten und relativ ungenauesten Bestimmungen Ostwalds[2]) am Kaliumperchlorat benutzt und daher seine Messungen unrichtig gedeutet zu haben. In jenen Messungen ist nämlich für $KClO_4$: $\mu_{1024} - \mu_{32} = 17{\cdot}7$ anstatt $11{\cdot}2$.

Herr R. Löwenherz[3]) fand denn auch sehr bald bei seinen Messungen des Gefrierpunktes und der elektrischen Leitfähigkeit an Kaliumpersulfatlösungen Werte, welche die Formel $\underline{K_2S_2O_8}$ mit drei Ionen wahrscheinlicher machten, als die Formel $\overline{KSO_4}$ mit zwei Ionen von Marshall.

Eine unzweifelhafte Entscheidung lässt sich allerdings nur durch die von Herrn Marshall benützte Ostwald-Waldensche Methode[4]) erhalten, doch ist es nötig dabei die Grundkonstante $\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32}$ richtiger zu bestimmen.

Nach gütiger Privatmitteilung sind die älteren Messungen von Herrn Prof. Ostwald in den citierten Arbeiten (nicht aber in den späteren) mit einem kleinen Fehler behaftet, der aus einem geringen NH_3-Gehalt des Rigaer Wassers resultiert und nur auf die kleine Grösse $\mu_{1024} - \mu_{32}$, nicht aber auf die allgemeinen Resultate der erwähnten Arbeit einen nennenswerten Einfluss hat.

---

[1]) Berthelot, Compt. rend. **112**, 1481; **114**, 875. — Marshall, Journ. of the Chem. Soc. 1891, p. 771.

[2]) Diese Zeitschr. **1**, 85.

[3]) Chemiker-Zeitung 1892, S. 838.

[4]) Walden, Diese Zeitschr. **2**, 56; vergl. Windisch, Die Bestimmung des Molekulargewichts S. 523.

Die betreffenden Werte sind nunmehr auch in der 2. Auflage des Ostwaldschen Lehrbuches mit der notwendigen Korrektion versehen, wodurch auch die Anomalien verschwinden, welche man gelegentlich an den *K*-Salzen bemerken wollte. Ich entnehme daselbst[1]) folgende Werte bei 25°:

Substanz	μ_{32}	μ_{1024}	$\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32}$	Beobachter:
KCl	127·4	137·7	10·3	Ostwald
„	127·3	139·9	12·6	Kohlrausch
$KClO_3$	115·9	126·9	11·0	„
„	115·3	127·2	11·9	Ostwald
„	115·9	127·2	11·3	Walden
$KClO_4$	123·7	137·3	13·6	Ostwald
KBr	128·7	141·2	12·5	„
„	129·3	138·4	9·1	Krannhals
$KBrO_3$	107·0	118·1	11·1	Walden
KJ	128·5	140·7	12·2	Ostwald
„	129·4	138·7	9·3	Kohlrausch
KJO_3	94·3	105·4	11·1	Walden
KFl	107·3	117·9	10·6	„
KNO_3	120·1	133·0	12·9	Ostwald
„	120·1	131·3	11·2	Krannhals
KH_2AsO_4	87·8	99·4	11·6	Walden
$K.SO_3.C_6H_5.NO_2$	89·0	98·5	9·5	Ostwald
$K.SO_3C_9H_{11}$	84·9	94·4	9·5	„
		Im Mittel ist also	$\Delta = \mathbf{11{,}2}$.	

Die Kaliumsalze verhalten sich also völlig regelmässig, wie die Natriumsalze, bei denen der Wert Δ ebenfalls zwischen 9 und 12 schwankt. (Das Gleiche habe ich an einer sehr grossen Zahl organischer Ammoniumchlorhydride konstatieren können, über die ich nächstens berichten werde.) Auch die *K*-Salze mehrwertiger Säuren verhalten sich wie die Natronsalze:

Substanz	μ_{32}	μ_{1024}	$\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32}$	Beobachter
$^1/_2K_2SO_4$	116·1	139·3	23·2	Walden
$^1/_2K_2SO_3$	112·4	134·9	22·5	Barth
$^1/_2K_2HgS_2O_6$	104·0	126·0	22·0	Barth
$^1/_2K_2CrO_4$	121·2	140·7	19·5	Walden
$^1/_2K_2PtCl_6$	108·5	128·4	19·9	Walden
		Im Mittel	$\Delta = \mathbf{21.4}$ ber. **22.4**	
$^1/_3K_3CrCy_6$	130·5	160·8	30·3	Walden
$^1/_3K_3FeCy_6$	121·3	153·0	31·7	„
			$\Delta = \mathbf{31.0}$ ber. **33.6**	
$^1/_4K_4FeCy_6$	108·1	152.2	**44.1** ber. **44.8**	„

[1]) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 730 u. f.

Da also Δ deutlich proportional der Wertigkeit der Säure sich erweist, können wir die Wertigkeit einer Säure auch aus der äquivalenten Leitfähigkeit ihres K-Salzes nach der Ostwald-Waldenschen Formel:

$$C\, n_1 n_2 = \Delta \qquad (1)$$

bestimmen, wo $\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32}$

n_1 den Wertigkeitskoëffizienten der Säure,

n_2 „ „ „ Base bedeuten.

Da für die K-Salze $n_2 = 1$ wird, so wird

$$C = \frac{\Delta}{n_1}. \qquad (2)$$

Es berechnet sich aus den obigen Daten, in denen n_1 bekannt und successive gleich 1, 2, 3 und 4 ist, nach (2) im Mittel die Grundkonstante:

$$\underline{\underline{C = 10.8.}}$$

Ich habe nun an einem mir gütigst von Herrn R. Löwenherz übersandten, von mir frisch umkrystallisierten, analysierten und völlig neutralen Präparate von Kaliumpersulfat folgende Daten erhalten, die ziemlich mit den Marshallschen Zahlen übereinstimmen:

v in Äquivalenten K	μ	Marshall
32	118·4	
64	126·3	125·0
128	132·7	
256	137·1	
512	140·7	
1024	143·5	140·7
$\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32}$	$\underline{\underline{= 25.1}}$	

also ist die Wertigkeit der Überschwefelsäure nach Formel (2)

$$n_1 = \frac{\Delta}{C} = \frac{25{\cdot}1}{10{\cdot}8} = \underline{\underline{2.3.}}$$

Für Schwefelsäure würde sich aus den Waldenschen Messungen ergeben:

$$n_1 = \frac{23{\cdot}2}{10{\cdot}8} = \underline{\underline{2.1.}}$$

Die Überschwefelsäure ist also zweifellos zweiwertig und das Kaliumpersulfat hat die Formel:

$$\underline{\underline{K_2 S_2 O_8.}}$$

Nachtrag: Zum Überfluss habe ich noch Δ für das Kaliumpermanganat bestimmt, weil dieses der hypothetischen Formel KSO_4 analog konstituiert wäre:

v	μ
32	113·7
64	117·1
128	119·9
256	121·8
512	122·6
1024	123·7

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = \Delta = 10.0$$

$$n_1 = \frac{10.0}{10.8} = 0.93.$$

Im Gegensatz zur Überschwefelsäure ist also die Übermangansäure einwertig.

Leipzig, II. physik.-chem. Universitäts-Laboratorium.

Die Löslichkeit einiger schwer löslicher Körper im Wasser, beurteilt aus der elektrischen Leitungsfähigkeit der Lösungen.

Von

Friedr. Kohlrausch und **Friedr. Rose** in Strassburg.

(Aus den Sitzungs-Ber. d. K. Preuss. Akademie d. Wiss. vom 18. Mai 1893.)

Die Kenntnis der Löslichkeit ist bekanntlich und begreiflicherweise um so unsicherer, je geringer die Löslichkeit eines Körpers ist. Bei den im gewöhnlichen Sprachgebrauch unlöslich genannten Körpern schwanken die von verschiedenen Beobachtern gefundenen Zahlen um ihr Vielfaches. So werden die Wassermengen, welche zur Lösung der Einheit notwendig sind, für Baryumsulfat von 50000 — 800000, für Strontiumsulfat von 4000 — 15000, für Baryumkarbonat von 10000 — 40000 angegeben. Die Wirkung des Wassers auf Chlorsilber wird sogar prinzipiell verschieden beurteilt. Wenn man nun auch, nach den aufgewandten Vorsichtsmassregeln und nach der Erfahrung der Verfasser, manche von den Angaben den übrigen gegenüber zu bevorzugen geneigt sein wird, so bleibt doch oft eine Unsicherheit innerhalb weiter Grenzen.

Es braucht kaum gesagt zu werden, worin die Schwierigkeit der Untersuchung hier besteht, wenn es sich darum handelt, eine Lösung von einigen Milligrammen im Liter zu filtrieren und einzudampfen und den Rückstand durch Wägung in einer grossen Schale zu bestimmen. Ausserdem muss die gleiche Operation mit dem Wasser selbst vorhergegangen sein. Freilich übersteigt ein grosser Teil der obigen Unterschiede auch das Mass des hier zu erwartenden Fehlers.

Weitere Fehlerquellen sind also unstreitig vorhanden. Sie werden sich zusammensetzen aus Unreinheit des Materials und des Wassers, welche letztere die Löslichkeit selbst beeinflussen kann, sowie aus Anwendung von unzuverlässigen Gefässen. Dann kommt die Schwierigkeit, zu beurteilen, wann die Lösung gesättigt ist. Man kann den Prozess während seines Verlaufes nicht verfolgen, man muss also annehmen, dass nach einer gewissen Zeit Sättigung eingetreten ist. Oder man

geht von Übersättigungszuständen auf die Sättigung zurück. Es giebt Körper, welche Übersättigung in Lösung trotz der Anwesenheit grosser Mengen fester Substanz sehr hartnäckig festhalten.

Eine andere Ursache von Schwankungen kann bekanntlich bei manchen Körpern auch darin bestehen, dass verschiedene Krystallformen, insbesondere auch verschiedene Gehalte an Krystallwasser vorliegen können, von denen der Gleichgewichtszustand an der Oberfläche, d. h. die Sättigung abhängt. Doch dürfte für die schwer löslichen Körper dieser Einfluss nicht so erheblich sein.

Bei dieser Sachlage haben wir für nicht überflüssig gehalten, schwer lösliche Substanzen neu zu untersuchen, wobei wir den Nebengedanken nicht verschweigen wollen, dass eine genauere Kenntnis des Sättigungs-Gleichgewichts schwacher Lösungen Gesetzmässigkeiten ergeben könne, nach denen man an starken Lösungen so oft vergeblich gesucht hat. Denn offenbar ist ein Zustand, bei welchem der feste Körper mit einer Flüssigkeit in Berührung steht, die sich von dem Lösungsmittel wenig unterscheidet, einfacher und für die Erkennung von Gesetzen geeigneter, als derjenige, bei welchem die lösenden Flüssigkeiten durch die erfolgte Aufnahme einer grossen Menge des Körpers doch wesentlich verschieden sind.

Als feinste Methode, die im Wasser gelöste kleine Menge zu bestimmen, ist für Elektrolyte zweifellos die Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens der Lösung anzusehen.

Nimmt man zunächst an, der Faktor, mit welchem das Leitungsvermögen zu multiplizieren ist, um den Gehalt zu bestimmen, sei bekannt: dann bietet das Verfahren folgende Vorteile.

Der Zustand der Lösung ist jederzeit in einigen Sekunden festzustellen. Man kann dem Prozess der Auflösung also stetig folgen und sich leicht überzeugen, wann der Zustand stationär geworden ist. Nach der Herstellung dieses Zustandes wird keine zeitraubende Untersuchung und keine Operation, wie Eindampfen u. s. w., verlangt, die mit Verunreinigung verbunden sein kann, oder die Wägung kleiner Mengen in grossen Schalen.

Die Lösung braucht von dem Überschusse an Lösungsmaterial nicht getrennt zu werden. Man braucht nicht abzufiltrieren. Der Körper darf also eben deswegen in beliebig fein verteiltem Zustande angewandt werden, was besonders vorteilhaft ist. Und zwar darf in der Lösung eine so grosse Menge des Pulvers suspendiert sein, dass erstere vollkommen milchig erscheint, ohne dass das gefundene Leitvermögen dadurch merklich geändert wird.

Der fein verteilte Zustand erleichtert auch das Auswaschen, auf welches gerade bei schwer löslichen Körpern grosse Sorgfalt zu verwenden ist.

Ferner genügen kleine Mengen. 0·02 mg Baryumsulfat in 10 ccm werden mit derselben Genauigkeit ermittelt wie 2 mg im Liter. Auch dies trägt wesentlich dazu bei, reine Substanz beschaffen zu können. Denn man ist dabei doch auf Auswaschen mit wiederholtem Absitzenlassen und Abgiessen angewiesen, was bei grossen Mengen sehr langwierig ist. Auch auf die Reinheit der ausreichenden kleinen Mengen von Wasser kann man leichter die nötige Sorgfalt verwenden, worauf viel ankommt.

Dann ist man noch in kurzer Zeit mit der ganzen Arbeit fertig. Für das eben genannte Beispiel genügen 10 Minuten nach Aufgiessen des Wassers. Die Raschheit des Verfahrens fördert nicht nur die Arbeit, sondern sie vermeidet vor allem Verunreinigungen z. B. durch die Gefässwände.

Es wird weiter ermöglicht, die Sättigung einfach bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen, besonders in höheren, in denen das Gleichgewicht sich rasch herstellt. Dabei ist es im allgemeinen kaum erforderlich, Bäder für konstante Temperatur zu gebrauchen (die wegen des notwendigen Schüttelns auch leicht eine Quelle der Verunreinigung werden), sondern man kommt mit Erwärmung durch die Hand oder eine kleine Flamme aus.

Besonders hervorgehoben sei schliesslich, dass die Lösung sich, mit Ausnahme des Augenblicks, in welchem frisches Wasser aufgegossen wird, immer im geschlossenen Gefäss befinden kann. Das ist besonders schätzenswert bei Körpern, deren Lösung, wie bei den Karbonaten, von der Mitwirkung der Atmosphäre beeinflusst wird.

Von der Elektrizitätsleitung der Lösung kann man einen Schluss auf die gelöste Menge bei den meisten Körpern genähert sofort machen, da das Leitvermögen verdünnter Lösungen einfachen bekannten Gesetzen genähert folgt. Genauere Zahlen verlangen teilweise noch neue Untersuchungen, welche künftig ausgeführt werden sollen.

Das Verfahren ergiebt sich grossenteils bereits aus den vorigen Bemerkungen. Das Pulver als Niederschlag oder zerriebenes Mineral wurde zunächst in Flaschen ausgewässert und dann in geeigneter Menge in ein Fläschchen mit eingeschliffenem Thermometer und Platinelektroden gebracht. Das aufgegossene Wasser, dessen eigenes Leitungs-

vermögen sorgfältig bestimmt worden war, erneuerte man, bis wiederholt derselbe Endwert des Leitungsvermögens der Lösung entstand. Die meisten Pulver waren so fein, dass die Flüssigkeit längere Zeit nach dem Aufschütteln trüb blieb[1]).

Alle Leitvermögen sind auf $Hg = 10^{10}$ bezogen.

Im allgemeinen wurde der stationäre Endwert des Leitvermögens durch einiges Aufschütteln rasch erzielt, und man konnte über seine Grösse nicht im Zweifel sein.

Einige Körper freilich, z. B. Flussspat, leichter lösliche, z. B. Strontiumsulfat, offenbar auch deswegen, weil das Auswaschen die feinsten Teile des Pulvers stark vermindert hatte, gebrauchten längere Zeit. Die Endwerte enthalten dann eine kleine Unsicherheit. Besonders lange Zeit erforderte die „lösliche Kieselsäure". In einem Schüttelapparat erhielt man aber nach mehreren Stunden ziemlich konstante und in mehreren Aufgüssen ungefähr übereinstimmende Werte.

Bei den Karbonaten musste natürlich die atmosphärische Kohlensäure sorgfältig entfernt gehalten werden. Ohne jedes sichere Resultat blieb aber Magnesiumkarbonat, welches sich überhaupt langsam löste und bei jedem neuen Wasseraufguss kleinere Zahlen (von 550 bis 110) ergab, bis schliesslich nur noch wenig Substanz übrig war. Magnesia alba dagegen gab ziemlich konstante Werte.

Ferner sind die Zahlen für Kupfer-Jodür und Rhodanür zweifelhaft, denn bei langer Behandlung mit Wasser gingen die Leitvermögen immer weiter hinauf.

Das lösende Wasser hat eigenes Leitvermögen (1 bis 2 bei uns). Es giebt, um dasselbe zu eliminieren, kein anderes Verfahren, als es von dem Leitvermögen der Lösungen abzuziehen, was unten schon geschehen ist. Bei neutralen Salzen kontrolliert das Verfahren sich durch die Übereinstimmung der so mit verschiedenem Wasser erhaltenen Werte als unbedenklich. Bei nicht neutral reagierenden Körpern bleibt eine Unsicherheit, welche um so grösser wird, je geringer die Löslichkeit ist.

Die Temperatur wurde in der Regel etwa zwischen 0 und 30 bis 40° variiert; teilweise mit Benutzung von Bädern, wenn thunlich aber ohne solche. Die neue Sättigung nach der Temperatursteigerung tritt durch Schütteln meist binnen kurzer Zeit ein. Dagegen zeigten einige Körper, z. B. die Oxalate, bei dem Abkühlen, trotz der Anwesenheit

---

[1]) Die Silber- und Quecksilber-Verbindungen wurden unter Ausschluss von Tageslicht untersucht. Andernfalls erhielt Wasser über $AgCl$ mit der Zeit ein sehr erhebliches Leitvermögen.

grosser Mengen fein verteilter Substanz, eine grosse Hartnäckigkeit in dem Festhalten von Übersättigungszuständen.

Über die Güte der Glasgefässe waren besondere Untersuchungen angestellt worden. In niederer oder in Zimmertemperatur hielt Wasser oder eine gesättigte Lösung sich Stunden, auch wohl Tage lang in denselben ohne merkliche Änderung. In höheren Temperaturen dagegen wurde die Löslichkeit des Glases merklich. Um diese Änderungen zu eliminieren, beobachtete man von Zeit zu Zeit wieder in der Ausgangstemperatur und brachte den erfolgten Zuwachs des Leitvermögens als zum Wasser gehörig in Rechnung. Entstellende Fehler können durch dieses Verfahren nicht entstanden sein.

Zwei Beobachtungssätze an sehr schwer löslichen Körpern mögen das Verfahren erläutern.

Baryumsulfat. Das aufgegossene Wasser hatte das Leitungsvermögen bei 18° $l_{18} = 1{\cdot}04$.

Temperatur	t =	17·1°	3·5°	17·8°	33·4°	17·4°
Leitvermögen	K_t =	3·41	1·99	3·46	5·8	3·57
Also bei 18°	K_{18} =	3·52		3·49		3·65

Hiernach wird das Leitvermögen des Wassers gesetzt:

bei 18°	l_{18} =	1·04	1·04	1·04	(1·13)	1·19
und bei t°	l_t =	1·02	0·69	1·03	1·57	1·17

Bleibt also für den gelösten Körper:

$K_t - l_t = k_t$ =	2·39	1·30	2·43	4·23	2·40

Chlorsilber mit Wasser von $l_{18} = 1{\cdot}10$.

	Nach 2 Min.	19 Min.	35 Min.			folg. Tag			
t =	17·5°	17·5°	17·4°	1·5°	17·5°	10·9°	17·6°	33·6°	17·2°
K_t =	2·10	2·17	2·19	1·06	2·25	1·78	2·41	4·85	2·43
K_{18} =	(2·16)	(2·23)	2·26		2·31		2·45		2·53
l_{18} =	1·10	1·10	1·10	(1·12)	1·15	(1·28)	1·29	(1·36)	1·37
l_t =	1·09	1·09	1·08	0·71	1·13	1·07	1·28	1·90	1·35
k_t =	(1·02)	(1·09)	1·11	0·35	1·12	0·71	1·13	2·95	1·08

Meist wurden mehrere Reihen beobachtet und durch graphische Darstellung zu Mittelwerten vereinigt. Wir wollen die Leitvermögen für die äquidistanten Temperaturen 2, 10, 18, 26, 34° mitteilen. Da für 18° immer eine grössere Anzahl von Bestimmungen gemacht worden war, so sind die Temperatur-Reihen dem Mittelwerte von k_{18} durch einen Proportionalitätsfaktor angepasst worden.

Die so entstandenen Werte finden sich in Tabelle I. Eine Klammer bezeichnet Interpolation aus weiter abliegenden Beobachtungen.

Tabelle I.

	Leitvermögen k der gesättigten Lösung					
	2°	10°	18°	26°	34°	42°
Chlorsilber $AgCl$	0·39	0·62	1·17	2·04	3·19	4·9
Bromsilber $AgBr$	0·09	(0·14)	0·2	0·3	0·4	
Jodsilber AgJ			0·06			
Quecksilberchlorür $HgCl$	0·59	(0·83)	1·33	(2·24)	3·5	5·4
Quecksilberjodid HgJ_2			0·2			
Kupferjodür CuJ			4?			
Kupferrhodanür $CuCSN$			0·4?			
Flussspat CaF_2	20·5	27	35	44	54	65
Schwefelsaures Baryum	1·07	(1·55)	2·20	3·0		
Schwerspat $BaSO_4$	1·27	(1·85)	2·55	3·4	4·5	
Schwefelsaures Strontium $SrSO_4$	76	95	116	139	162	
Gips $CaSO_4 + aq$	1081	1403	1770	2130	(2470)	
Schwefelsaures Blei $PbSO_4$	16·8	(23)	30	38	46	
Oxalsaures Baryum BaC_2O_4	30	45	66	91	122	
Oxalsaures Strontium SrC_2O_4	24	(36)	51	(68)	90	
Oxalsaures Calcium CaC_2O_4	4·5	6·7	9·2	12·3	16·3	
Kohlensaures Baryum $BaCO_3$		17	24			
Kohlensaures Strontium $SrCO_3$	7·7	(11)	15·0	(20)	26	
Kohlensaures Calcium	(16)	21	27	34		
Kalkspat $CaCO_3$	14·6	(20)	26	(32)	39	
Arragonit	17·6	(23·5)	30·5	39	48	
Kohlensaures Blei $PbCO_3$	1·2		2·0			
Chromsaures Silber Ag_2CrO_4	7·0	(11)	17·2	(26)	37	
Chromsaures Baryum $BaCrO_4$	1·2	(2·0)	3·0	4·2		
Chromsaures Blei $PbCrO_4$			0·1			
Magnesiumhydrat MgO_2H_2		71	83			
Magnesia alba $MgO_2H_2 + 4MgCO_3$			200			
Unlösliche Kieselsäure SiO_2			0·2			
Lösliche Kieselsäure $SiO_2 + aq$			106			

Schwerspat erscheint hiernach um 16 % löslicher als gefälltes $BaSO_4$, Arragonit um etwa 15 % löslicher als Kalkspat oder gefälltes $CaCO_3$. Beides ist wohl möglich.

Was die Temperatur betrifft, so steigen die Leitvermögen unserer gesättigten Lösungen beschleunigt mit derselben an. Sie lassen sich als Funktion der Temperatur recht gut durch einen quadratischen Interpolationsausdruck darstellen, für welchen, weil 18° als Ausgangspunkt für die Beobachtungen gedient hat, diese Temperatur in der Formel ebenfalls als Ausgang dienen soll. Man setzt also (siehe $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ in Tabelle II)

$$k_t = k_{18}[1 + \mathfrak{A}(t - 18) + \mathfrak{B}(t - 18)^2].$$

Nur für Gips verwandelt sich die anfängliche Beschleunigung mit der Temperatur nachher in eine Verzögerung; im Zusammenhang mit der bekannten Eigenschaft des Gipses, ein Maximum der Löslichkeit zwischen 30 und 40° zu haben. Die Kurve hat einen Wendepunkt;

derselbe liegt nicht weit von 18°, und man kann zwischen 2° und 34° für Gips nahe setzen

$$k_t = k_{18}[1 + \mathfrak{A}(t-18) - \mathfrak{C}(t-18)^3],$$

wo $\mathfrak{A} = 0{\cdot}026$, $\mathfrak{C} = 0.0000065$ ist.

Es möge noch bemerkt werden, wenn es auch kaum unerwartet ist, dass die Überkältung einiger Lösungen bei dem Durchgang durch 0° nichts, was einen Sprung bedeutete, wahrnehmen liess[1]).

Um vorläufig auch die in der gesättigten Lösung bei 18° gelösten Mengen wenigstens der Ordnungsgrösse nach anschaulich zu machen, dient folgendes. Für verdünnte Salzlösungen vom Gehalte m mg-Äquiv./Liter ist das Leitvermögen $k_{18} = C.m$, wo C um 100 herum liegt; in unseren Beispielen dürfte C sich zwischen 95 und 112 halten. Die Zahlen $k_{18}/100$ geben also beiläufig die bei 18° in 1 Liter gelösten mg-Äquivalente; sie sind deswegen in Tabelle II aufgeführt. Der Gehalt von 1 Liter bei 18° ist also beiläufig $A.m = \frac{k_{18}}{100}.A$ mg, wenn A das Äquivalentgewicht der Verbindung bedeutet (für zweiwertige Körper das halbe Molekulargewicht).

Bei der schon ziemlich starken Lösung von $CaSO_4$ ist $k/58$ statt $k/100$ eingesetzt, was einen ziemlich richtigen Wert geben wird (und auch mit den Angaben über die Löslichkeit des Gipses nahe stimmt).

MgO_2H_2 endlich wird etwa den Divisor 200 statt 100 verlangen.

Über SiO_2 ist nichts auszusagen.

Für sehr verdünnte Lösungen von Karbonaten entsteht durch den unberechenbaren Einfluss des Wassers auf das Leitvermögen eine Unsicherheit. Die Zahlen für $PbCO_3$ können wohl um 30 % falsch sein.

Auf folgendem Wege findet man ferner eine nahe richtige Anschauung über die Abhängigkeit der gelösten Menge von der Sättigungstemperatur.

In dem Koëffizienten $\mathfrak{A}$ steckt ausser der Änderung der gelösten Menge durch die Temperatur noch die Zunahme der Leitungsfähigkeit an sich. Für verdünnte Salzlösungen ist die letztere als Funktion der Temperatur mit geringen Schwankungen dargestellt durch[2])

$$k_t = k_{18}[1 + 0{\cdot}023(t-18)].$$

Setzt man die Sättigungsmenge bei der Temperatur t

$$p_t = p_{18}[1 + \mathfrak{a}(t-18)],$$

---

[1]) Für Gips bei $-2°$ wurde freilich ein um etwa 2 % grösserer Wert beobachtet, als die Formel ergiebt, allein bei der Willkürlichkeit der letzteren kann man vorläufig hieraus nichts schliessen.

[2]) Kohlrausch, Wied. Ann. 26, 223. 1886.

so ist also α, der Temperatur-Koëffizient der Sättigung, d. h. der relative Zuwachs der gelösten Menge auf 1°, um 18° herum nahe

$$\alpha = \mathfrak{A} - 0{\cdot}023.$$

Dieser Wert ist deswegen auch in Tabelle II angegeben.

Tabelle II.

	Äquiv.-Gewicht	$k_{18}/100$ Angenäherter Sättigungsgehalt von 1 Liter bei 18° in	$A.k_{18}/100$	Linearer Temp.-Koëffizient des Leitvermögens gesättigter Lösung	Quadrat.	Angenäh. Temp.-Koëffizient der Sättig. um 18°
	A	mg-Äqu.	mg	$\mathfrak{A}$	$\mathfrak{B}$	α
Chlorsilber[1] $AgCl$	143	0·0117	1·7	0·075	0·0021	0·052
Bromsilber $AgBr$	188	0·002	0·4	(0·046)	(0·0007)	(0·023)
Jodsilber AgJ	235	0·0006	0·1			
Quecksilberchlorür $HgCl$	236	0·013	3·1	0·072	0·0025	0·049
Quecksilberjodid $\frac{1}{2}HgJ_2$	227	0·002	0·5			
Kupferjodür CuJ	190	0·04?	8?			
Kupferrhodanür $CuSCN$	121	0·004?	0·5?			
Flussspat $\frac{1}{2}CaF_2$	39	0·35	14	0·030	0·00034	0·007
Schwefelsaures Baryum[1] / Schwerspat $\frac{1}{2}BaSO_4$	116	0·022	2·6	0·041	0·00055	0·018
		0·025	2·9	0·040	0·00054	0·017
Schwefelsaures Strontium $\frac{1}{2}SrSO_4$	92	1·16	107	0·023	0·00009	0·000
Gips[1] $\frac{1}{2}CaSO_4(+aq)$	68	30·5[1]	2070	0·026	[3]	0·003
Schwefelsaures Blei $\frac{1}{2}PbSO_4$	151	0·30	46	0·030	0·00013	0·007
Oxalsaures Baryum $\frac{1}{2}BaC_2O_4$	112	0·66	74	0·044	0·0006	0·021
Oxalsaures Strontium $\frac{1}{2}SrC_2O_4$	88	0·51	45	0·041	0·0005	0·018
Oxalsaures Calcium $\frac{1}{2}CaC_2O_4$	64	0·092	5·9	0·039	0·0005	0·016
Kohlensaures Baryum $\frac{1}{2}BaCO_3$	98	0·24	24	0·033	für 14°[2]	0·013
Kohlensaures Strontium $\frac{1}{2}SrCO_3$	74	0·15	11	0·038	0·00046	0·015
Kohlensaures Calcium / Arragonit $\frac{1}{2}CaCO_3$	50	0·26	13	0·031	0·00025	0·008
		0·30	15	0·031	0·00030	0·008
Kohlensaures Blei $\frac{1}{2}PbCO_3$	133	(0·025)	(3)	0·026	für 10°[2]	0·009
Chromsaures Silber $\frac{1}{2}Ag_2CrO_4$	166	0·17	28	0·055	0·0011	0·032
Chromsaures Baryum $\frac{1}{2}BaCrO_4$	126	0·030	3·8	0·046	0·0006	0·023
Chromsaures Blei $\frac{1}{2}PbCrO_4$	161	$0{\cdot}_0 01$	0·2			
Magnesiumhydrat[1] $\frac{1}{2}MgO_2H_2$	21	0·1[1]	9	0·018	für 14°[2]	0·000
Lösliche Kieselsäure $SiO_2 + aq$				0·030	0·00025	

Da die α positiv sind, so wächst also für unsere Körper die Löslichkeit mit der Temperatur; allerdings sehr verschieden stark: bei weitem am stärksten für Chlorsilber und Quecksilberchlorür. Bei Strontiumsulfat ist die Löslichkeit von der Temperatur fast unabhängig.

[1]) Bei Gips $k/58$ statt $k/100$; das Äquiv.-Gewicht bezieht sich auf wasserfreie Substanz. Bei MgO_2H_2 $k/200$ statt $k/100$. Genaueres über $AgCl$ und $BaSO_4$ siehe folgende Seite.

[2]) Bei $BaCO_3$ und MgO_2H_2 ist der Temperatureinfluss als Änderung zwischen 10° und 18°, bei $PbCO_3$ zwischen 2° und 18° bestimmt, aber wie sonst in Teilen von k_{18} ausgedrückt. Für MgO_2H_2 ist ferner $\alpha = \mathfrak{A} - 0{\cdot}018$ gebildet, was dem Verhalten anderer Basen entspricht.

[3]) Vergl. vorige Seite.

Die Vergleichung mit den bis jetzt durch Eindampfen u. s. w. ausgeführten Bestimmungen soll vorbehalten bleiben, bis das Material für die Umrechnung des Leitvermögens auf die gelösten Mengen vollständiger beschafft sein wird.

Nur für die in der analytischen Chemie besonders wichtigen Körper $AgCl$ und $BaSO_4$, von denen der erstere durch die von Nernst gemachte Anwendung unserer ihm mitgeteilter Zahlen auch theoretisch besonderes Interesse bietet[1]), soll die Umrechnung gleich ausgeführt werden. Man kann die Mittel dazu von verwandten Körpern hinreichend genau hernehmen. Über den Temperatureinfluss auf das Leitvermögen ungesättigter Lösungen von $BaSO_4$ sind Beobachtungen eigens angestellt worden.

Chlorsilber. Das Leitvermögen einer konstanten Lösung wird in seiner Abhängigkeit von der Temperatur nach Analogie der Chloralkalien und des Silbernitrats[2]) nahe dargestellt werden durch

$$k_t = k_{18}[1 + 0{\cdot}022\,(t-18) + 0{\cdot}00007\,(t-18)^2].$$

Ferner kann man den Gehalt einer Lösung vom Leitvermögen k_{18} setzen $m = \frac{k_{18}}{111}\,\frac{\text{mg-Äqu.}}{\text{Liter}}$ oder $p = 1{\cdot}30.k_{18}\,\frac{\text{mg}}{\text{Liter}}$. Hieraus und aus Tabelle I berechnet man die Sättigungstabelle

	bei 2°	10°	18°	26°	34°	42°	
m =	0·0053	0·0067	0·0105	0·0156	0·0210	0·0281	mg-Äqu./Liter
p =	0·76	0·97	1·52	2·24	3·03	4·05	mg/Liter.

Die Sättigungsmenge als Funktion der Temperatur lässt sich mit einiger Annäherung ausdrücken durch

$$m_t = m_{18}[1 + 0{\cdot}049\,(t-18) + 0{\cdot}00089\,(t-18)^2].$$

Die hiernach berechneten Zahlen werden:

m = 0·0047 0·0070 0·0105 0·0152 0·0211 0·0282.

Baryumsulfat. Für eine konstante Lösung wurde durch Beobachtung gefunden[3])

$$k_t = k_{18}[1 + 0{\cdot}0240\,(t-18) + 0{\cdot}00012\,(t-18)^2].$$

Nach Analogie mit Calciumsulfat wird, einer demnächst mitzuteilenden Versuchsreihe von Hrn. Mac Gregory entsprechend, mit den obigen

---

[1]) Nernst, Theoretische Chemie, S. 516. Stuttgart 1893.

[2]) Kohlrausch und Grotrian, Pogg. Ann. **154,** 226 und Wied. Ann. **26,** 223.

[3]) Als eine Empfehlung für die dabei angewandte Methode der Wechselströme darf erwähnt werden, dass diese nach jeder anderen Methode überhaupt kaum ausführbare Bestimmung hier ohne besondere Schwierigkeit verlief.

Bedeutungen (vor. S.) $m = \frac{k_{18}}{112} \frac{\text{mg-Äqu.}}{\text{Liter}}$ und $p = 1{\cdot}04 . k_{18} \frac{\text{mg}}{\text{Liter}}$. Hieraus findet man für das künstliche Baryumsulfat die Zahlen

	bei 2°	10°	18°	26°	34°	
m =	0·0148	0·0178	0·0196	0·0223	(0·0250)	mg-Äqu./Liter
p =	1·72	1·97	2·29	2·60	(2·91)	mg/Liter.

Berechnen kann man diese Sättigungsgehalte nach der Formel

$$m_t = m_{18}[1 + 0{\cdot}017\,(t - 18) + 0{\cdot}00005\,(t - 18)^2].$$

Der Temperatureinfluss auf die Löslichkeit ist bei $AgCl$ etwa dreimal so gross, als bei $BaSO_4$. Bei 0° wird reichlich doppelt so viel $BaSO_4$ gelöst als $AgCl$; bei 34° hat letzterer Körper den anderen eingeholt.

Nach den Formeln würde in überkältetem Wasser für $AgCl$ ein Minimum der Löslichkeit in der Gegend von — 10° eintreten. Als etwas Neues auf diesem Gebiete wäre dies von theoretischem Interesse. Aber eine solche Folgerung aus einer Interpolationsformel ist sehr unsicher. Eine direkte Prüfung wird schwierig sein.

Es ist gewiss nicht ausgeschlossen, dass an der hier gebrauchten Methode, Löslichkeiten zu bestimmen, sowie an den mitgeteilten ersten Anwendungen derselben noch allerlei zu verbessern sein wird. Indessen scheint doch festgestellt zu sein, dass man auf diesem Wege Fragen verfolgen kann, die auf andere Weise schwerlich zu beantworten sind.

Über die elektrische Leitfähigkeit der Flamme und der Gase.

Von

Alexandre de Hemptinne.

(Mit 7 Textfiguren.)

Es ist eine seit längerer Zeit bekannte Erscheinung, dass die Flamme des Leuchtgases, des Wasserstoffs und anderer Gase die Elektrizität leitet. Bei gewöhnlicher Temperatur andererseits verhalten sich die trocknen Gase wie vollkommene Nicht-Leiter; sie werden indes nach den Untersuchungen von Becquerel[1]), Blondlot[2]), Hittorf[3]) bei höherer Temperatur leitend, wie auch G. Wiedemann in seinem Lehrbuche der Elektrizität annimmt. Nach Herz[4]), E. Wiedemann[5]) und Ebert, Arrhenius[6]), Stoletow[7]) und anderen begünstigt die Wirkung der ultravioletten Strahlen den Durchgang der Elektrizität durch die Gase in dem Grade, dass man selbst mit einer schwachen elektromotorischen Kraft einen kontinuierlichen Strom erhalten kann; dass dies aber statthabe, dazu muss die negative Elektrode direkt belichtet werden. In diesen Fällen kann man sich fragen, ob die Leitfähigkeit der Flamme und der Gase von einer zeitweiligen oder dauernden Dissociation herrührt, die durch verschiedene Einflüsse: Wärme, Licht, Elektrizität erzeugt wird, so dass eine Art elektrolytischer Leitfähigkeit stattfände, wie es Hittorf[8]), Matteucci[9]), Schuster[10]), Kollert[11]), Arrhenius[12]), Thomson[13]), Guénest[14]) der Fall sein lassen. Andere Experimentatoren lassen diese Anschauung nicht gelten und suchen die Erscheinungen anders zu erklären. Herwig[15]) spricht

---

[1]) Ann. d. Chim. et de Phys. (3) **39**, 355.
[2]) Compt. rend. **92**, 870. [3]) Pogg. Ann. (Jubelbd.) **74**, 234.
[4]) Wied. Ann. **31**, 983. [5]) Wied. Ann. **33**, 241.
[6]) Wied. Ann. **32**, 545; **33**, 636. [7]) Compt. rend. **106**, 1149.
[8]) Wied. Ann. **7**, 588. [9]) Phil. Mag. **8**, 307. 1854.
[10]) Proc. R. Soc. **37**, 317. 1884; **42**, 371. 1887.
[11]) Wied. Ann. **21**, 244. [12]) Wied. Ann. **22**, 18.
[13]) Phil. Mag. **29**, 358. [14]) Wied. Ann. **7**, 236. 569.
[15]) Wied. Ann. **1**, 316.

von freier Elektrizität in der Flamme und erklärt daraus ihre Unipolarität. Nach Elster und Geitel[1]) entsteht diese freie Elektrizität aus dem Glühen der Metalle.

Da die Theorie der elektrolytischen Dissociation und des Mechanismus des Durchganges der Elektrizität durch das Innere einer Salzlösung eine beträchtliche Wichtigkeit für die physikalische Chemie erlangt hat, so war es von Interesse, Untersuchungen darüber anzustellen, inwieweit es möglich ist, die elektrische Leitfähigkeit der Flamme und der Gase aus der Gegenwart freier Ionen zu erklären. Aus diesem Grunde habe ich auf Vorschlag von Herrn Prof. Ostwald einige Untersuchungen über diesen Gegenstand ausgeführt. Es wird, glaube ich, bevor ich an die Darlegung selbst gehe, nützlich sein, einen kurzen historischen Überblick voraufzuschicken, indem sich angesichts dessen, was hierüber für Arbeiten vorliegen, und welche noch ausstehen, besser versteht, in welchem Sinne meine Untersuchungen durchgeführt wurden. Da die Litteratur über die elektrischen Eigenschaften der Flamme und der Gase sehr umfangreich ist, so gebe ich nur die leitenden Ideen wieder, die man aus der Lektüre der einzelnen Quellen gewinnt, sowie die von den Autoren gezogenen Schlüsse; eine eingehendere Darlegung ist, meiner Ansicht nach, für den von mir verfolgten Zweck nicht von Wert. Ich sehe mich genötigt, mich zuerst mit verschiedenen elektrischen Eigentümlichkeiten der Flamme, sowie Erscheinungen, die bei dem Glühen der Metalle auftreten, zu beschäftigen, weil, wie man sehen wird, die Untersuchung der Leitfähigkeit untrennbar ist von der der Erscheinungen, die man beobachtet, wenn zwei Elektroden in die Flamme eingeführt werden.

Historische Entwickelung[2]).

Die ersten Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit der Flamme reichen ziemlich weit zurück, denn bereits 1802 macht Erman[3]) das folgende Experiment: Die beiden Pole einer Batterie werden mit Goldblatt-Elektroskopen verbunden; setzt man nun den einen oder die beiden Pole mit einer isolierten Weingeistflamme in Kontakt, so bleibt die Divergenz der Blättchen unverändert, wohingegen, wenn das Metall der Lampe mit dem Erdboden leitend verbunden wird, die

[1]) Wied. Ann. **22**, 123.

[2]) Für diese Studie habe ich häufig G. Wiedemanns „Lehrbuch der Elektrizität" konsultiert.

[3]) Gilb. Ann. **11**, 150.

Blättchen am positiven Pole fast augenblicklich zusammenfallen und die am negativen Pole eine stärkere Divergenz annehmen. Mithin lässt die Weingeistflamme die positive Elektrizität leicht abfliessen, besitzt also eine positive Unipolarität. Die Naphta-, Öl-, Äther- und andere Flammen verhalten sich gleichartig.

Wie man weiter unten sehen wird, suchen einige Autoren die Unipolarität der Flamme aus der Gegenwart von freier Elektrizität zu erklären; deshalb führe ich eine Arbeit von Brande[1]) an, der bereits 1814 sagt, dass eine Wasserstoffflamme, die zwischen zwei mit entgegengesetzter Elektrizität geladenen Kugeln brennt, von der negativ elektrisierten Kugel angezogen wird. Man hat aber in der Flamme nicht allein freie Elektrizität anzunehmen, sondern sie kann auch nach Becquerel[2]) (1814) eine elektromotorische Kraft erzeugen. In der That ladet sich ein Elektroskop, das mit einer Kupferschale, in der Alkohol brennt, verbunden ist, positiv, wohingegen ein in die Flamme eingeführter Metalldraht negative Elektrizität anzeigt. Ohne Bemerkungen hierzu gehe ich zu den Untersuchungen von Pouillet[3]) (1827) über, nach dem der chemische Vorgang der Verbrennung Elektrizität erzeugt; seine theoretischen Ideen gründen sich auf die Erscheinungen, die zu beobachten sind, wenn man cylindrisch zugeschnittene Kohlenstücke an einem Ende anzündet; man findet dann, dass die Kohle negativ elektrisch wird, während die Flammengase positive Elektrizität anzeigen.

Es scheint, das Studium der elektrischen Eigenschaften der Flamme interessiert die Gelehrten der ersten Hälfte unseres Jahrhunderts nicht besonders, da für diese Periode nur noch einige Untersuchungen von Andrews[4]) (1836) über die Unipolarität und geraume Zeit später eine Arbeit von Riess[5]) (1844), in der er das elektrische Leitungsvermögen der die Flamme umhüllenden Luftschicht nachweist, zu nennen sind. Im Jahre 1850 begegnen wir sehr wichtigen Untersuchungen von Hankel[6]). Er taucht einen Platindraht in den Weingeist einer Weingeistlampe, und einen Draht aus anderem Metall in die Flamme; es erzeugt sich so ein Strom, der von dem heissen Drahte gegen den kalten hinfliesst; er misst die elektromotorische Kraft dieses Stromes und findet sie wechselnd, je nach der Natur des Metalls und dessen Lage innerhalb der Flamme; wird das Metall auf irgend eine Weise kalt erhalten,

[1]) Gilb. Ann. **52**, 375.
[2]) Ann. de Chim. et de Phys. **27**, 14.
[3]) Ann. de Chim. et de Phys. **37**, 406.
[4]) Phil. Mag. **9**, 136. [5]) Pogg. Ann. **6**, 554.
[6]) Pogg. Ann. **51**, 225.

so ist die Stelle, wo es in die Elamme eingeführt wird, nicht länger von Bedeutung. Es erzeugt also die Flamme in Berührung mit Metallen eine elektromotorische Kraft, es sind in ihrem Inneren Ströme vorhanden. Auch Hankel studiert die Erscheinung der Unipolarität. Im gleichen Jahre (1850) führt Henrici[1]) die elektrischen Eigentümlichkeiten der Flamme auf die Reibung der Gase an den Metallen zurück.

Ich bin genötigt, alle diese elektrischen Eigentümlichkeiten der Flamme und der Gase zu behandeln, weil sie mitunter in den Erklärungen, die dieser oder jener Autor von der Leitfähigkeit gegeben hat, eine Rolle spielen, und weil man unter allen Umständen die wirkliche Leitfähigkeit von den Begleiterscheinungen zu unterscheiden wissen muss. Ich gelange jetzt zu einigen Untersuchungen, die sich mit dem Gegenstande der meinigen direkter berühren. Buff[2]) (1851) führt in eine Flamme gleichhoch und gleichtief zwei identische Platindrähte ein, und vermeidet so die Erzeugung einer elektromotorischen Kraft aus einer Dissymetrie. Wird ein Galvanometer und ein Element in den Stromkreis eingeschaltet, so konstatiert man den Durchgang eines Stromes. Schon die heisse Luft über der Flamme leitet, die Leitfähigkeit erreicht aber ihr Maximum an der Flammenspitze. Die folgenden Versuche berühren sich in gewissem Sinne mit den voraufgehenden. Becquerel[3]) (1853) erhitzt Gase in einem Platinrohr und findet, dass sie bei hoher Temperatur leitend werden. Im Vorbeigehen erwähne ich Grove (1853) der im Gegensatz zu Becquerel glaubt, dass die Gase sich bei jeder Temperatur wie vollkommene Nichtleiter verhalten. Im Jahre 1854 stellt Becquerel[4]) den Hankelschen analoge Versuche an; er erhitzt einen Platintiegel in einer Weingeistflamme zur Weissglut und taucht einen Draht in den Weingeist: es entsteht ein Strom in der Richtung vom Tiegel zum Draht; wird der Tiegel mittels Eis abgekühlt, so verschwindet der Strom. Matteucci[5]) (1854) giebt von dem Entstehen der elektromotorischen Kraft und dem Durchgange des Stromes die folgende Erklärung. Da an der Basis der Flamme mehr oxydierbare Elemente wie Wasserstoff, Kohlenstoff u. s. w. vorhanden sind, so ergiebt sich eine Potentialdifferenz; die Leitfähigkeit aber bringt der anwesende Wasserdampf zu Wege, indem er sich wie ein Elektrolyt verhält. Im Jahre 1859 erklärt Hankel[6]) die Unipolarität aus dem grossen Widerstande

[1]) Pogg. Ann. **79**, 476. [2]) Ann. der Chemie und Pharm. **80**, 1.
[3]) Ann. de Chim. et de Phys. (3) **39**, 355.
[4]) Ann. de Chim. et de Phys. (3) **42**, 412.
[5]) Ann. de Chim. et de Phys. (4) **8**, 399.
[6]) Pogg. Ann. **108**, 461.

an der Kathode und zeigt, wie sich dieser Widerstand mit wachsender Oberfläche der Kathode verringert. 1869 stellt Hittorff[1]) ebenfalls Versuche über die Unipolarität an; er stellt fest, dass die Flamme von Schwefel- und Phosphordampf positive Unipolarität besitzt; er erklärt sich für Hankels Theorie, weil seine Untersuchungen von 1874[2]) erwiesen haben, dass die Unipolarität der Flamme sich aus der Polarisation der Elektroden nicht erklären lasse. Im selben Jahre zeigt er auch, dass die Gegenwart eines Salzes in der Flamme ihre Leitfähigkeit beträchtlich erhöht. Als einführend zu Herwigs Untersuchungen nenne ich die von Neyreneuf (1874)[3]), welche findet, dass eine isolierte Flamme, wenn sie zwischen die beiden mit entgegengesetzter Elektrizität geladenen Platten eines Kondensators gebracht wird, sich so verhält, als enthielte sie freie Elektrizität. Herwig[4]) (1877) stellt fest, dass gewisse Teile der Flamme in Gegenwart eines elektrischen Körpers angezogen, andere abgestossen werden. Er studiert auch die Wirkung, die ein positiv oder negativ elektrisierter Draht hervorbringt, wenn man ihn in verschiedene Teile der Flamme einführt. Er zieht aus seinen Untersuchungen den Schluss, dass man sich die Flamme im Besitze eigener Elektrizität denken kann, negativer solcher im Inneren, in den heissesten Teilen, positiver an den äusseren Flächen, im Mantel. Auf diese Weise hat er die Erscheinung der Unipolarität der Flamme zu erklären gesucht. Mit beginnendem Erscheinen der Wiedemannschen Annalen begegnet man ziemlich häufig Artikeln über die Leitfähigkeit der Flamme. Hoppe[5]) (1877) misst ihren Leitungswiderstand und findet, dass die heissesten Teile am besten leiten. Wie Hittorff stellt er fest, dass die Gegenwart eines Salzes den Durchgang der Elektrizität bedeutend begünstigt. Wir betreten nunmehr das Gebiet der Polemik. Braun[6]) (1876) stimmt den Erklärungen, die Herwig von der Unipolarität der Flamme gegeben hat, nicht bei; es wechselt, ihm zufolge, der elektrische Leitwiderstand der Flamme auf sehr komplizierte Weise, je nach der angewandten elektromotorischen Kraft. Er neigt weit mehr dazu, die Erklärung dieser Erscheinungen in den durch die Flamme erzeugten Strömen zu suchen, insofern bereits mehrfach nachgewiesen worden sei, dass die Flamme thatsächlich Ströme verursache. Herwig[7]) (1878) antwortet Braun und erhält aus Gründen, die hier darzulegen zu sehr aufhalten würde, seine Theorie aufrecht. Diese

[1]) Pogg. Ann. **136**, 243. [2]) Pogg. Ann. (Jubelbd.) 437.
[3]) Ann. de Chim. et de Phys. (5) **2**, 473. [4]) Wied. Ann. **1**, 519.
[5]) Wied. Ann. **2**, 83. [6]) Wied. Ann. **3**, 436.
[7]) Wied. Ann. **4**, 460.

Theorie stimmt nicht ganz überein mit den Versuchen von Nahrwold[1]) (1878), welcher zeigt, dass sich ein Gas nicht elektrisieren lässt; nach ihm rühren die Erscheinungen dieser Art, die man zu beobachten geglaubt hat, von der Anwesenheit von Staubteilchen her. Mit Hittorff[2]) (1879) beginnt die Ära der Hypothesen über die elektrolytische Leitfähigkeit der Gase und der Flamme. Hittorff studiert den Durchgang eines kontinuierlichen Stromes durch die Gase, der nur bei einer sehr grossen Potentialdifferenz statthat; unter dem Einflusse dieses kontinuierlichen Stromes vermag das Gas die Elektrizität ohne Schwierigkeit in einer auf den Primärstrom senkrechten Richtung zu leiten; nach dem Autor hätte dieser Strom die Wirkung die Gasteilchen zu dissociieren, wodurch dann das Gas die Eigenschaft erlangt, als Elektrolyt zu leiten. Nach H. Elster und J. Geitel[3]) (1882) besitzt die Flamme und die sie umgebende Luftschicht den der Elektrolyten analoge Eigenschaften, nämlich die Elektrizität nach Art der Salzlösungen zu leiten. Die Autoren studieren auch die Ströme, die entstehen, wenn man in die Flamme an der Basis einen Platindraht und an der Spitze einen Draht aus anderem Metall einführt; die elektromotorische Kraft des so erzeugten Stromes wechselt je nach der Natur dieses Metalls. Aus der Thatsache, dass zwischen Spitze und Basis der Flamme eine Potentialdifferenz besteht, folgt, dass man eine Flammenbatterie bilden kann, die der gewöhnlichen Elementbatterie entspricht. Elster und Geitel lassen den Verbrennungsprozess keine Elektrizität erzeugen; die beobachteten elektrischen Erscheinungen rühren nach ihnen von dem Glühen der Metalle her.

Nach Blondlot[4]) (1881) leiten die Gase bei höheren Temperaturen die Elektrizität; andererseits findet Giese[5]) (1882), dass die heisse Luftsäule über der Flamme leitet, und dass im allgemeinen die Luft, die mit einem weissglühenden Metalle in Berührung gewesen ist, diese Eigenschaft besitzt und ziemlich lange behält. Nach dem Autor ist die Hypothese, die die Erscheinungen am besten erklärt, die der Annahme der Gegenwart freier Ionen in der Flamme und den Gasen, die in Berührung mit glühenden Metallen gewesen sind; diese Ionen bewegen sich im Sinne der Kraftlinien, und man hat es mit einer Art von elektrolytischer Leitfähigkeit zu thun. Es dürfte unnütz sein, bei den Beziehungen, die zwischen den Versuchen von Giese und denen von Blondlot vorhanden sein können, zu verweilen. Andere den voraufgehenden ver-

[1]) Wied. Ann. 5, 460.
[2]) Wied. Ann. 7, 583.
[3]) Wied. Ann. 16, 193.
[4]) Compt. rend. 92, 870.
[5]) Wied. Ann. 17, 1. 236. 519.

wandte Versuche sind die von Elster und Geitel[1]) (1883) angestellten, nach denen sich die Gasteilchen der Luft, des Leuchtgases und des Kohlendioxyds bei Berührung mit einem glühenden Metall positiv elektrisieren, während dieses selbst sich negativ elektrisiert, und dies um so mehr, je stärker die Gluthitze ist. Die Natur des Gases hat keinen Einfluss auf die Erscheinung; G. Wiedemann bemerkt in seinem Lehrbuch der Elektrizität, dass die Anwesenheit von Staub und Feuchtigkeit täuschende Resultate bedingen kann. Kollert[2]) (1884) nimmt nacheinander verschiedene Metalle zur Mündung eines Bunsenbrenners und führt in die Flamme eine Platinspirale ein; es ist dann zwischen dieser und dem Metall der Brennermündung eine Potentialdifferenz vorhanden, die im allgemeinen negativ ist; es kann also ein messbarer Strom entstehen; dieser wechselt nach der Natur des Metalls; die Elektrizität wird in der Flamme durch die Gasteilchen übergeführt. Der genannte Autor reiht die Flamme den Leitern zweiter Klasse ein. Elster und Geitel[3]) (1884) lassen die Kollertsche Auffassung nicht gelten; nach ihnen erklärt die durch das Glühen der Metalle erzeugte freie Elektrizität alle elektrischen Eigenschaften der Flamme. Zur Antwort auf die Angriffe von Elster und Geitel sagt Kollert[4]), dass die elektrische Leitfähigkeit, die er den Gasen zuschreibe, eine der der Salzlösungen analoge, von ihr aber gleichwohl durchaus verschiedene ist. Dies ist alles in allem ziemlich vag. Man begegnet weiterhin Schuster[5]) (1884), der sagt, der Durchgang der Elektrizität durch die Gase könne nur mittelst freier Atome oder Ionen stattfinden. Elster und Geitel[6]) (1885/89) meinen wie andere, dass sich die Unipolarität aus der Gegenwart freier Elektrizität erkläre; zur Unterstützung dieser Anschauung erwähnen sie die Flamme des Wasserstoffs, die statt wie die anderen positiv zu sein, negativ ist; sie zeigt auch eine der gewöhnlich beobachteten entgegengesetzte Unipolarität. Während von Elster und Geitel die Rede ist, die sich so viel mit den vom Glühen der Metalle herrührenden elektrischen Erscheinungen beschäftigt haben, ist passende Gelegenheit da, Nahrwold[7]) (1888) zu erwähnen, der den Elster- und Geitelschen analoge Untersuchungen ausführt; er beobachtet die gleichen Erscheinungen wie sie, nur schreibt er sie der Verbrennung von Fremdkörpern zu, er glaubt nicht, dass sich die Gasteilchen elektrisieren können.

---

[1]) Wied. Ann. **19**, 588.
[2]) Wied. Ann. **21**, 244.
[3]) Wied. Ann. **22**, 128.
[4]) Wied. Ann. **22**, 456.
[5]) Proc. R. Soc. **37**, 317.
[6]) Wied. Ann. **26**, 1; **31**, 109.
[7]) Wied. Ann. **35**, 107.

Die Gase vermögen auch unter dem Einflusse der ultravioletten Strahlen leitend zu werden: Arrhenius[1]) (1887/88) zeigt in der That, dass die mittels Elektrizität zum Phosphoreszieren gebrachte Luft leitend wird; es findet dies aber nur bei einem Drucke von 1—20 mm statt. Der Autor stellt die folgende theoretische Idee auf: da die Gase unter dem Einflusse durchgehender Elektrizität leuchtend werden, d. h. ihre Teilchen in eine bestimmte Vibration geraten können, so erscheint es natürlich, dass, wenn die Gase durch ultraviolette Strahlen beleuchtet, ihre Teilchen also in die gleiche Vibration versetzt werden, sie dann auch dem Durchgange der Elektrizität weniger in den Weg legen werden. Arrhenius spricht ebenfalls von einer elektrolytischen Leitfähigkeit und bleibt anscheinend bei dieser Hypothese stehen. E. Wiedemann und Ebert[2]) (1888) führen sehr eingehende Untersuchungen über die elektrische Entladung in den Gasen und in der Flamme aus, sie kommen im Gegensatz zu den Annahmen von Arrhenius und anderen zu dem Schlusse, dass die elektro-phosphoreszierende Luft kein Leiter im gewöhnlichen Sinne des Wortes ist, und dass man ebensowenig von einer elektrolytischen Leitfähigkeit reden kann. „Der Vorgang des Elektrizitätsüberganges in den Flammen ist nicht als eine Leitung anzusehen, sondern trägt völlig den Charakter der disruptiven Gasentladungen." Die Thatsache, dass der Durchgang der Elektrizität durch die ultravioletten Strahlen begünstigt wird, lässt E. Wiedemann glauben, dass die Äthervibrationen bei der Leitfähigkeit der Gase eine wichtige Rolle spielen.

Die Versuche von Stoletow[3]) (1888) beweisen einmal mehr, dass die ultravioletten Strahlen einen eigentümlichen Einfluss auf den Durchgang der Elektrizität durch die Gase ausüben; dieser Einfluss hat die Besonderheit, dass die negative Elektrode stets direkt belichtet sein muss, wenn die Wirkung nicht gänzlich ausbleiben soll. Dies beweist, dass ein dem Durchgange der Elektrizität günstiger Zustand des Gases noch nicht genügt; es bedarf, scheint es, auch einer gewissen Einwirkung auf die Oberfläche der negativen Elektrode.

Die Autoren neigen mehr und mehr dahin, zu glauben, dass die Gasteilchen sich nicht zu elektrisieren vermögen, und dass die elektrischen Eigenschaften der Flamme aus der Anwesenheit freier Ionen zu erklären sind. Dies ist es, was Elster und Geitel[4]) (1889), die sich bis dahin über diesen Punkt nicht sonderlich ausgesprochen hatten,

[1]) Wied. Ann. **32**, 545; **33**, 638.
[2]) Wied. Ann. **35**, 209. [3]) Compt. rend. **106**, 1149.
[4]) Wied. Ann. **37**, 315.

gegenwärtig annehmen. Sie finden auch (1890)[1]), dass ein glühender Platindraht in der Luft Ozon erzeugt; die Zone, in der diese Wirkung statthat, leitet die Elektrizität; Elster und Geitel schliessen daraus, dass der Durchgang des Stromes in der That dank der Anwesenheit freier Ionen vor sich geht. In einer Studie allgemeiner Art über den Mechanismus der Leitfähigkeit gelangt Giese[2]) (1889) zu Elsters und Geitels analogen Schlüssen. Endlich findet J. J. Thomson[3]) (1890), dass die Gase bei einer hohen Temperatur leitend werden; er bemerkt, dass wenn die Gase diese Eigenschaft besitzen, sie stets mehr oder minder dissociiert sind; das Umgekehrte trifft aber nicht zu, d. h. der Dissociation entspricht nicht immer die Leitfähigkeit. Mit Hilfe der Theorie der elektrolytischen Leitfähigkeit erklärt Arrhenius[4]) (1891) ebenfalls die Versuchsresultate, die er erlangt, wenn er in die Flamme eine konstante Menge eines bestimmten Salzes einführt; er findet, dass die Leitfähigkeit dem Ohmschen Gesetze nicht unterworfen ist, und dass sie mit der Natur des eingeführten Salzes wechselt; der Autor nimmt an, dass das Salz in der Flamme dissociiert ist, und dass dank dessen der Durchgang der Elektrizität von statten geht. Als interessant citiere ich die Polemik zwischen J. J. Thomson und Arrhenius, die über gewisse Punkte nicht ganz einer Meinung sind. Endlich nenne ich die letzte Arbeit, die ich gelesen habe: Edouard Branly[5]) (1892) findet, dass das Gas, das sich zwischen einem glühenden und einem kalten Metall eingeschlossen findet, die Elektrizität noch leitet, die Leitfähigkeit ist aber um so grösser, als das kalte Metall mehr negativ ist; es zeigt sich auf diese Weise eine recht merkwürdige Unipolaritätserscheinung.

Die hier gegebene historische Übersicht wird, glaube ich, genügend erkennen lassen, dass es sich bei der Leitfähigkeit der Flamme und der Gase um eine sehr komplizierte Erscheinung handelt, über deren Mechanismus man sich noch nicht völlig einig ist. Gleichwohl sahen wir, dass in jüngster Zeit die meisten Bearbeiter des Gegenstandes von einer elektrolytischen Leitfähigkeit reden; unter diesen Umständen wird der Durchgang der Elektrizität als auf der Gegenwart freier Ionen beruhend gedacht. Dennoch scheint es, als hätte man sich bisher nie deutlich die Frage gestellt: Inwieweit ist die Gegenwart von Ionen

---

[1]) Wied. Ann. **39**, 321.
[2]) Wied. Ann. **37**, 576.
[3]) Phil. Mag. **29**, 356. 441.
[4]) Wied. Ann. **42**, 16.
[5]) Compt. rend. **112**, 831. 1531.

notwendig und hinreichend, um den Durchgang der Elektrizität zu erklären? Man betritt mit dieser Fragestellung das Gebiet der physikalischen Chemie. Es lässt sich direkt antworten, dass die Gegenwart von freien Ionen notwendig erscheint, insofern die Gase nur leitend werden, wenn sie der Wirkung eines physikalischen Agens unterstehen, das ihre Teilchen mehr oder minder zu dissociieren vermag. Es ist hierbei zu bemerken, dass die Wirkung eines derartigen physikalischen Agens zugleich eine Fehlerquelle ist. In der That zerstäuben die Metalle bei hoher Temperatur nach A. Berliner[1]), und nach Lenard und Wolf[2]) wirken die ultravioletten Strahlen in gleicher Weise ein. Nimmt man aber auch selbst an, dass die Gegenwart von Ionen notwendig ist, so bleibt noch die andere Frage, ob diese Gegenwart genügt, und hierauf versucht die nachstehende Untersuchung zu antworten.

Methode und Apparat.

Man nimmt allgemein an, dass, wenn sich zwei Gase chemisch verbinden, ihre Moleküle eine momentane Dissociation erfahren: in diesem Falle wird immer vorausgesetzt, dass der Durchgang der Elektrizität nichts weiter bedingt, als die Gegenwart von Ionen, die Zone, innerhalb deren zwei Gase chemisch aufeinander wirken, elektrisch leitend werden müssen.

Die Versuche wurden in der folgenden Weise angestellt: Die Quecksilbersäule m eines sehr empfindlichen Kapillarelektrometers ist durch einen Draht mit der Klemme b eines Schlüssels derartig verbunden, dass die Klemme b', die ihrerseits mit der Quecksilberfläche m' verbunden ist, für gewöhnlich mit b in Kontakt steht, so dass das Quecksilber in m und m' gleiches Potential hat; ausserdem ist b' mit dem Erdboden verbunden. V veranschaulicht den Glasrezipienten, in dem die Gase sich verbinden sollen. Er bildet ein rechtwink-

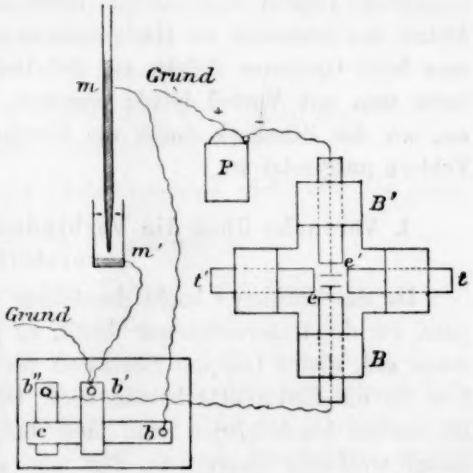


Fig. 1.

[1]) Wied. Ann. 32, 289. [2]) Wied. Ann. 37, 443.

liges Röhrenkreuz von circa 3 cm lichter Weite und 5 cm Armlänge. Das eine Armepaar nimmt die Platin-Elektroden e, e' auf, in der Weise, dass diese zunächst in engeren Glasröhren befestigt sind, die ihrerseits, um eine möglichst absolute Isolierung zu erreichen, durch die Paraffinstöpsel B, B' in die zwei Parallelarme eintreten. Der Abstand zwischen diesen Elektroden lässt sich nach Belieben vergrössern oder verkleinern. Die Versuchsgase treten durch die Röhren des anderen Armepaares t, t' ein und verbinden sich zwischen den Elektroden, die Reaktionsprodukte entweichen durch die Öffnung o. Setzen wir jetzt die Elektrode e' mit dem negativen Pole P eines Elementes oder mehrerer aneinander gereihter solcher in Verbindung, während der positive Pol Verbindung mit dem Erdboden und e Anschluss an die Klemme b'' hat. Unter diesen Umständen wird, wenn man auf den Schlüssel c drückt, so dass die Klemme b mit der Elektrode e verbunden wird, im Falle, dass ein Durchgang von Elektrizität im Momente der Reaktion statthat, das Quecksilber ein negatives Potential annehmen und eine Aufwärtsbewegung in der Kapillarspitze machen. Da das Kapillarelektrometer ein überaus empfindliches Instrument ist, muss man allerlei Vorsichtsmassregeln treffen, um täuschenden Resultaten auszuweichen, so z. B. muss der Glasrezipient auf einem Paraffinfusse isoliert sein, muss man für die vollkommene Isolierung der verschiedenen Drähte Sorge tragen, muss aus demselben Grunde auch das Metall des Schlüssels auf Hartgummi montiert und die Stelle c, auf die man beim Operieren drückt, mit Schellack überzogen sein, welch letzteren man mit Vorteil häufig erneuert, da man von dem Augenblick an, wo der Schellack durch die Berührung als Isolator gelitten hat, Fehlern ausgesetzt ist.

1. Versuche über die Verbindung von Stickoxyd und Sauerstoff.

Da das Stickoxyd leicht darstellbar und aufbewahrbar ist, so begann ich die Untersuchungen damit, zu prüfen, ob die Zone, innerhalb deren sich dieses Gas mit Sauerstoff verbindet, im Momente der Reaktion für die Elektrizität leitend wird. Die Anordnung der Apparate ist die soeben beschriebene; man lässt durch t einen ziemlich lebhaften Strom trockenen Sauerstoffs, den man zuvor sorgfältig durch Wattepfropfen filtriert hat, eintreten, durch t' unter den gleichen Vorsichtsmassregeln das Stickoxyd, wobei man es stets so einrichtet, dass der Sauerstoff im Überschuss bleibt, entsprechend der Reaktion $2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$. Man führt alsdann die Elektroden e, e' vor die Mündung

von t', als ob es sich um eine Brennermündung handele, und konstatiert nun, durch Druck auf den Schlüssel c, unter Beobachtung der Kapillare, ob ein Durchgang von Elektrizität stattfindet. Unter diesen Umständen habe ich keinerlei Strom konstatieren können, selbst nicht bei Anwendung einer elektromotorischen Kraft von 100 Volts. Ich veränderte sodann den Abstand der Elektroden von der Mündung des Rohres t' durch Verschieben dieses letzteren, konnte aber auch so, gerade wie im ersten Falle, keinen Durchgang von Elektrizität feststellen, während die Bedingungen doch offenbar solche waren, dass die Elektroden sich unzweifelhaft innerhalb der Reaktionszone befanden. Ich wählte nacheinander Elektroden von ca. 25 qmm, 1 qcm, 2 qcm Oberfläche; in keinem Falle zeigte das Elektrometer, selbst nicht bei 100 Volts, einen Strom an. Schliesslich versah ich die Rohrmündungen t, t' mit Kappen aus Platindrahtnetz, die als Elektroden dienten, und näherte die Röhren sodann einander so weit als möglich, um die günstigsten Bedingungen für den Durchgang eines Stromes zu gewinnen; wie früher liess sich nichts konstatieren. Eine scheinbare Wirkung ward von Zeit zu Zeit bemerklich; sie liess sich indessen stets auf irgend eine geringe experimentelle Nachlässigkeit zurückführen.

Ich richtete es ebenfalls so ein, dass das Stickoxyd im Überschuss vorhanden war, entsprechend der Reaktion $4\,NO + O_2 = 2\,N_2O_3$, aber auch in diesem Falle verhielt sich das in Verbindung tretende Gasgemisch wie ein vollkommener Isolator.

2. Versuche über die Wirkung von Chlor auf Bromwasserstoff.

Die Wirkung des Chlors auf Bromwasserstoff giebt uns die Reaktion:

$$2\,HBr + Cl_2 = 2\,HCl + Br_2.$$

Ich wiederhole alle vorbeschriebenen Versuche mit diesen Gasen und dies unter den gleichen Vorsichtsmassregeln, brauche sie also hier nicht in den Einzelheiten aufs neue zu schildern. Nur muss ich an dieser Stelle bemerken, dass man Sorge zu tragen hat, dass man schnell operiert und stets alle Teile des Apparats reinigt, weil das gebildete Brom die Oberfläche des Glases und des Paraffins rasch hinreichend benetzt um die Isolation zum Teil aufzuheben. Indem ich auf die bezeichnete Weise unter Ausschluss aller Fehlerquellen operierte, konnte ich auch hier die denkbar günstigsten Versuchsbedingungen wählen, ohne dass sich je ein Durchgang von Elektrizität feststellen liess.

3. Versuche mit Ammoniak und Chlorwasserstoff.

Indem ich durch die Röhren t, t' einerseits Ammoniak, andererseits Chlorwasserstoff eintreten liess, fand ich, dass der entstehende dicke Nebel sich genau verhält wie die vorerwähnten Gase, aber auch hier muss man sehr sorgfältig operieren und das Experiment öfters wiederholen, wegen der zahlreichen Versuchsfehler, denen man dabei ausgesetzt ist.

Demnach konnte ich also in jedem einzelnen der mit 1, 2, 3 bezeichneten Fälle alle erdenklichen Mittel anwenden, um die günstigsten Bedingungen für den Durchgang eines Stroms darzustellen, ohne dass je ein Strom nachweisbar wurde; woraus ich den Schluss ziehen muss, dass unter diesen Bedingungen die Gegenwart von Ionen nicht genügt, um der Elektrizität den Durchgang zu gestatten, dass folglich andere Faktoren ins Spiel kommen. Es sind dies die Wärme, das Licht und die Elektrizität. Ich werde jetzt den ersten dieser Faktoren studieren.

Der Einfluss der Temperatur auf die Leitfähigkeit der Flamme.

Einige Autoren, unter ihnen Hoppe[1]), sagen wohl, dass die heissesten Teile der Flamme die am besten leitenden sind, es sind indessen meines Wissens nie spezielle Untersuchungen über die Beziehungen, die zwischen der Leitfähigkeit der Flamme und ihrer Temperatur bestehen, ausgeführt worden. Unter diesen Umständen habe ich, als offenbar von Interesse, einige Versuche in dieser Richtung angestellt.

Apparat und Methode.

Die Methode besteht darin, dass man in die Flamme eine grössere oder geringere Quantität eines indifferenten Gases einführt: auf diese Weise vermag man die Temperatur beträchtlich zu erniedrigen. Nachdem ich allerlei Apparate probiert habe, um diesem Verfahren praktische Gestalt zu geben, habe ich gefunden, dass das einfachste und beste Mittel das ist, dass man einen gewöhnlichen Bunsenbrenner benutzt, an dessen zwei untere Zuglöcher man Röhren lötet, durch die man die gewünschten Gase einblasen kann. Die Beobachtungen wurden mit Hilfe eines Kapillarelektrometers ausgeführt, das ich für die hohen Temperaturen minder empfindlich wählen musste, als bei den vorauf-

Fig. 2.

[1]) Wied. Ann. 2, 83.

gehenden Untersuchungen; Fig. 2 giebt dies Elektrometer wieder. Wie man sieht, befindet sich die breite Quecksilberfläche in M und die kapillare Säule in M'. Bei den tieferen Temperaturen habe ich auf das empfindlichere Instrument zurückgegriffen.

Das Ganze des Apparats war wie in den vorbeschriebenen Versuchen angeordnet mit dem Unterschiede, dass die Elektroden e und e' direkt in die Flamme tauchten, und dass ausserdem die Elektrode e oder e' sich mit Hilfe eines Kommutators nach Belieben mit der Klemme b'' verbinden liess, schliesslich mittels eines zweiten, passend gestalteten Schlüssels sowohl e wie e' in sofortigen Kontakt mit dem negativen Pole der vier Leclanché-Elemente, deren ich mich bei allen diesen Versuchen bediente, gebracht werden konnte. Ich gebe von dieser komplizierten Anordnung keine Zeichnung, da es genügt, sie im Prinzip zu verstehen; sie ist als solche notwendig wegen der Vielfältigkeit der elektrischen Erscheinungen, die auftreten, wenn man Metalle in die Flamme taucht, und zur Unterscheidung dieser Vorgänge von denen, die aus dem wirklichen Durchgange der Elektrizität resultieren. Das Elektrometer gestattet in diesem Falle keine genauen Messungen, weil man nur aus der rascheren oder langsameren Bewegung des Quecksilbers auf die grössere oder geringere Leitfähigkeit schliessen kann; mit Übung und Ausdauer gelangt man gleichwohl so weit, dass man sichere Resultate erzielt, umsomehr da sich zwischen einer sehr brüsken Bewegung, einer mässigen solchen, einer langsamen und überhaupt keiner Bewegung des Quecksilberfadens hinlänglich unterscheiden lässt, um nicht leicht in der Beurteilung fehlzugreifen. Einige Vorsichtsmassregeln sind hierbei unerlässlich, so müssen die Elektroden e und e' auf unabhängigen Trägern isoliert werden, und ist Sorge zu tragen, dass die Gase filtriert eintreten und schliesslich, dass die Mündung des Brenners sehr sauber sei. Ich habe damit begonnen, die Flamme des Leuchtgases zu untersuchen. Als Elektroden benutzte ich Platindrähte von 1 mm Durchmesser; diese Elektroden werden, auf isolierten Ständern fixiert, so symmetrisch als möglich in die Flamme eingeführt. Drückt man auf den Schlüssel c, während die Batterie zunächst ausgeschaltet bleibt, so konstatiert man an dem Quecksilber des Elektrometers eine Bewegung; sie rührt von der Gesamtheit der elektrischen Erregungen her, die die Flamme bei Berührung mit Metallen hervorruft. Mit Hilfe des Kommutators setzt man nacheinander die Elektroden e und e' in Verbindung mit der Klemme b'' und beobachtet, ob sie sich annähernd gleich verhalten. Ist dies geschehen, so drückt man auf den Schlüssel c und dann brüsk auf den zweiten Schlüssel c', um so plötzlich die Batterie

in den Stromkreis einzuschalten; man konstatiert dann, ob sich die Bewegung des Quecksilbers sprunghaft beschleunigt; man wiederholt diese Beobachtungen mehrfach, indem man nacheinander e und e' in Verbindung mit der Klemme b'' und dem negativen Batteriepole bringt. Man lässt dann das Ganze in der beschriebenen Anordnung, bläst jetzt durch das eine der Zuglöcher des Bunsenbrenners trockene Kohlensäure ein und operiert wie vorher, indem man auf die Schlüssel c, c' drückt und den Kommutator dreht; man findet so, dass, wenn man eine genügende Menge Kohlendioxyd zuführt, um die Flamme abzukühlen, die Leitfähigkeit sich entsprechend verringert.

Das Einblasen des indifferenten Gases hat eine nicht unbeträchtliche Vergrösserung der Flamme zur Folge, so dass man die Elektroden entsprechend verstellen muss, um sie nach wie vor an ein und demselben Punkte der Flamme zu haben, weil, wie wir gesehen haben, Hoppe und andere fanden, dass die Leitfähigkeit von einem Punkte zum anderen wechselt. Anstatt die Elektroden zu verstellen, kann man die Gaszufuhr so weit verringern, dass die Flamme die gleichen Dimensionen behält; in diesem Falle hat aber der Vergleich nicht mehr denselben Wert, da man unter diesen Umständen nicht allein die Temperatur herabsetzt, sondern auch die Menge der Verbrennungsprodukte, die mehr oder minder dissociiert sein können. Ich habe diese Versuche wiederholt, indem ich die Stellung der Elektroden in der Flamme veränderte, so dass ich sie bald an die Spitze, bald an die Basis brachte; ich habe ebenfalls Elektroden von verschiedener Oberfläche, 25 qmm, 1 qcm, 2 qcm angewandt und stets gefunden, dass mit der Temperaturerniedrigung der Flamme ihre Leitfähigkeit sinkt.

Wasserstoff: Die Wasserstoffflamme leitet die Elektrizität gut; sie hat vor der vorigen das voraus, dass man hier nicht sagen kann, die Gegenwart von Kohlenteilchen erkläre die Erscheinungen. Ich habe alle vorbeschriebenen Versuche unter den gleichen Bedingungen ausgeführt und dasselbe Resultat erhalten, nämlich eine Verringerung der Leitfähigkeit mit sinkender Temperatur.

Kohlenoxyd: Die Kohlenoxydflamme verhält sich wie die vorigen; sie enthält keinen Wasserdampf, was beweist, dass die Leitfähigkeit nicht von diesem herrührt.

Schwefelwasserstoff: Auch mit der Flamme dieses Gases habe ich experimentiert und dieselben Resultate erhalten; gleichwohl bildet in diesem Falle die Gegenwart von Schwefelteilchen eine Fehlerquelle. Äusserstenfalls könnte man sagen, dass die bis jetzt beobachtete Leit-

fähigkeitsverringerung nicht nur von einer Temperaturerniedrigung herrührt, sondern vielleicht von einer unvollständigen Verbrennung.

Gegen die mit der Flamme des Schwefelkohlenstoffdampfes gemachten Versuche kann dies nicht eingewendet werden, weil, wenn man die Temperatur dieser Flamme durch Einblasen einer grossen Luftmenge erniedrigt, dann ihre Leitfähigkeit sozusagen null wird, denn nachdem ich mit dem letztangewandten Elektrometer keinen Strom mehr konstatieren konnte, griff ich auf das empfindlichere Instrument zurück, und dieses zeigte seinerseits nur einen sehr schwachen Strom an. Wenn man die Flamme noch weiter abkühlt, so tritt ein Moment ein, wo die eingetauchten Elektroden scheinbar zwei Löcher bilden; es rührt dies von der durch das Metall erzeugten Abkühlung her; unter diesen Umständen findet dann überhaupt kein Durchgang von Elektrizität mehr statt. Alles in allem beweisen diese Experimente, dass einer Temperaturerniedrigung eine Verringerung der Leitfähigkeit entspricht. Man kann sich fragen, wie hier die Temperatur Einfluss übt, und aus diesem Anlass analoge Betrachtungen anstellen, wie Arrhenius bereits in seinen Studien über den Einfluss, den die Gegenwart eines Salzes auf die Flamme ausübt, gethan hat. Nach diesem Autor spielt die Flamme, indem sie das Salz dissociiert, eine analoge Rolle, wie ein Lösungsmittel; in dem uns beschäftigenden Falle liegen, je nachdem die Temperatur höher oder niedriger ist, mehr oder minder günstige Bedingungen für das Bestehen der Dissociation der Gasteilchen vor; die Temperatur würde dadurch, dass sie die Gase dissociiert erhält, hier ebenfalls eine einem Lösungsmittel mehr oder minder gleiche Rolle spielen, und der Vorgang dem der Auflösung eines Salzes analog sein; ich gebe diesen Vergleich nur, um die Erörterungen, die ich hieran noch zu knüpfen wünsche, verständlicher zu machen.

Man nimmt ziemlich allgemein an, dass, wenn die elektrische Entladung durch einfache oder zusammengesetzte Gase hindurch geht, sie eine mehr oder minder grosse Anzahl Moleküle derselben dissociiert; im Falle eines einfachen Gases gründet man sich dabei auf die Thatsache, dass das Bandenspektrum in ein Linienspektrum übergeht; im Falle eines zusammengesetzten Gases ist das Spektrum nach der Entladung das eines Gasgemenges aus den Elementen der ursprünglichen Teilchen [1]). Demnach scheint eine hohe elektrische Spannung in einem gegebenen Augenblicke die chemische Affinität zu überwinden und die Moleküle zu dissociieren; wenn wir uns nun zu den ersten Versuchen

[1]) Wiedemann, Elektrizität Bd. IV, S. 329.

über die Verbindung von Stickoxyd und Sauerstoff und die von Bromwasserstoff und Chlor zurückwenden, so erinnern wir uns, dass selbst bei einer elektromotorischen Kraft von 100 Volts kein Durchgang von Elektrizität stattfand; nichtdestoweniger nimmt man an, dass sich die Moleküle, ehe sie sich vereinigen, durchgehends in dissociiertem Zustande befinden, und dass in einem bestimmten Augenblicke Atome oder freie Ionen vorhanden sind; diese Ionen können aber in diesem Falle nicht als wirklich freie angesehen werden, da die Reaktion von Molekül zu Molekül vor sich geht und sie so stets in der Sphäre der chemischen Affinität verharren. Es wäre daraus zu schliessen, dass, was die untersuchten Gase betrifft, die Spannung von 100 Volts nicht genügte, um die Wirkung dieser chemischen Affinitäten zu überwinden. Betrachtet man jetzt die Flamme, so kann man sagen, dass zufolge ihrer in gewissen Teilen sehr hohen Temperatur in Wirklichkeit freie Ionen vorhanden sind, von dem Augenblicke an aber, wo man die Temperatur der Flamme erniedrigt, die chemischen Affinitäten teilweis das Übergewicht gewinnen, die Reaktion mehr und mehr von Molekül zu Molekül vor sich geht und die Anzahl der wirklich freien Atome in der Flamme sich verringert, woraus dann eine Verminderung der Leitfähigkeit resultiert. Die Rolle der Wärme wäre demnach die, dass sie der chemischen Affinität entgegenwirkt, indem sie eine grössere oder geringere Anzahl Teilchen dissociiert erhält und, indem sie so das Freibleiben der Ionen begünstigt, die Flamme leitend macht. Ich habe keine genauen quantitativen Untersuchungen ausgeführt, mich vielmehr damit begnügt, sehr merkliche Leitfähigkeitsdifferenzen zu konstatieren, weil ich der Meinung bin, dass die Natur der Flamme derartigen Untersuchungen nicht sehr entgegenkommt; in der That bietet sie, abgesehen von allen den sekundären Erscheinungen, deren ich bereits gedachte und die den wirklichen Strom teils zu stark, teils zu schwach erscheinen lassen, noch allerlei Fehlerquellen wie Staub, Volumschwankungen der Flamme u. s w.; schliesslich ist es sehr schwierig, die Elektroden stets genau am gleichen Orte und hinreichend symmetrisch einzuführen, was gleichwohl von hoher Wichtigkeit ist. Alles dies hat mich bestimmt, nach einer Methode zu suchen, die sich für quantitative Untersuchungen besser eignet, und so blieb ich endlich bei dem nachfolgenden Verfahren stehen.

Explosions-Methode.

Ich führte in geschlossenen Röhren quantitativ bestimmte Gasgemische ein, die mit Explosion in Reaktion zu treten vermochten, und

beobachtete nun, ob im Augenblicke der Explosion ein Durchgang von Elektrizität stattfand. Nachdem ich während einer längeren Versuchsreihe die Explosions-Reaktion mittelst des elektrischen Funkens herbeigeführt hatte, musste ich auf dieses Hilfsmittel verzichten, da ihm zwei grosse Übelstände anhaften: erstens, dass in der Leitung nach dem Elektrometer Induktionsströme auftreten, zweitens dass insofern sich falsche Resultate ergeben, als im Augenblicke, wo der Funke überspringt, Metallteilchen losgerissen werden, die auf den Elektroden geschleudert werden können, zwischen denen der Strom beobachtet werden soll, wodurch dann ein falsches Potential entsteht, oder Elektrizität mitgerissen wird. Ich habe mich schliesslich des in Figur 3 wiedergegebenen Apparates bedient. Einer Glasröhre von 7—8 cm Länge und ungefähr 12 mm Weite ist in der Mitte eine kleinere Röhre t senkrecht aufgeschmolzen; mit Kautschuk kann man an der letzteren eine kapillare Spitze P befestigen, die in der Flamme so ausgezogen ist, dass sie sehr dünne Wände, oder aber eine kleine angeblasene Kugel besitzt. Die Elektroden sind mit Schellack in den Glasröhren p, q festgemacht, die durch die Pfropfen B, B' hindurchführen. In t' befindet sich eine Öffnung, mittelst deren man ein mehr oder minder vollkommenes Vakuum im Apparate herstellen kann; es wird dieser dann mit dem Gasometer, der das Verpuffungsgemisch enthält, verbunden, so dass es sich durch Aspiration füllt.

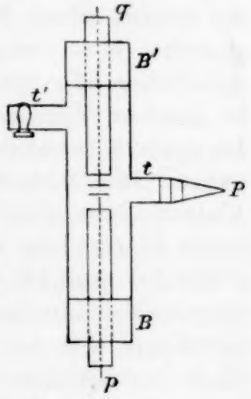


Fig. 3.

Durch Drehen des Hahnes schliesst man den Apparat von dem Gasometer ab, entfernt den letzteren und fixiert den Apparat auf einem in senkrechter Richtung beliebig verstellbaren Ständer. Die Elektrode e wird dann mit der Klemme b'' des Kapillar-Elektrometers und e' mit dem negativen Batteriepole verbunden; alles übrige behält die Anordnung wie bei dem Versuche über die Vereinigung von Stickoxyd und Sauerstoff. Man beobachtet dann am Mikroskop des Elektrometers, drückt mit einer Hand den Schlüssel c nieder und öffnet mit der anderen den Hahn eines unter der Kapillarspitze P aufgestellten Bunsenbrenners. Die Explosion erfolgt sogleich, und das Quecksilber macht einen Sprung über eine grössere oder geringere Anzahl von Skalenteilen hinweg: wie die Experimente gelehrt haben, im Verhältnisse der angewandten elektromotorischen Kraft, der Oberfläche und des Abstandes der Elektroden und der Natur des Explosionsgemisches. Einige

Vorsicht ist bei den Versuchen unerlässlich; so hat man sich vor und nach denselben zu versichern, ob die Elektroden völlig isoliert sind, endlich muss der Apparat völlig trocken und sauber sein. Aus diesem Gesichtspunkte ist die Einführung des Gasgemenges durch Verdrängung von Quecksilber nicht angängig, weil Spuren dieses letzteren hier und dort hängen bleiben und, insofern sie dann durch die Explosion nach allen Richtungen umhergeschleudert werden, falsche Resultate zu Wege bringen.

Versuch mit einem Sauerstoff-Wasserstoff-Gemenge.

Ich bereitete Knallgas durch Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure, trocknete es mittels konzentrierter Schwefelsäure und brachte es auf die vorgeschriebene Weise in den Apparat. Eine passende Vorkehrung gestattete es so einzurichten, dass sich das Gemenge unter dem atmosphärischen, oder höherem oder geringerem Drucke befand, dass es also in gleichem Volumen eine wechselnde Anzahl von Teilchen enthielt. Ich operierte zunächst unter atmosphärischem Drucke und bediente mich zweier Platin-Elektroden von ungefähr 60 qmm Oberfläche und 1—2 mm Abstand voneinander. Besitzt unter diesen Umständen der Apparat in seinen Einzelnheiten die vorerwähnte Anordnung, und ist die Elektrode e' mit dem negativen Pole einer Batterie von 50 Volts verbunden, deren positiver Pol seinerseits Verbindung mit dem Erdboden hat, so beobachtet man, dass das Quecksilber des Kapillar-Elektrometers im Augenblicke der Explosion im Mittel einen Sprung von 15—20 Skalenteilen macht. In diesem Falle eignet sich das Kapillar-Elektrometer wenig für absolut genaue Messungen; immerhin verfügt man dadurch, dass man das Mittel aus fünf Versuchen nimmt, über ein ziemlich sicheres Resultat. Auf diese Weise habe ich festgestellt, dass der Durchgang der Elektrizität mit der verwendeten elektromotorischen Kraft und dem Abstande der Elektroden unter sich wechselt; auch die Oberfläche dieser letzteren ist sehr von Einfluss, wie ich konstatieren konnte, als ich nacheinander Elektroden von ungefähr 20 qmm, 10 qmm, 2 qmm Oberfläche anwandte. Wenn man das Explosionsgemenge unter höherem als atmosphärischem Drucke, z. B. unter einem Extradrucke von 5, 10, 15, 20 cm etc. Quecksilber einführt, wodurch sich, wie bemerkt, die Anzahl der Teilchen im gleichen Volumen vergrössert und die Explosion verstärkt, so findet man, dass diese Bedingungen dem Durchgange der Elektrizität günstiger sind. Ich habe ebenfalls eine bestimmte Menge Luft mit dem Knallgase gemischt, wodurch die Explosions-Temperatur herabgesetzt wird und entsprechend auch der Durchgang von Elektrizi-

tät sich verringert. Einige der voraufgehenden Versuche führte ich mittels eines anderen Apparates aus, der sich von dem ersteren wesentlich dadurch unterscheidet, dass die kleine Röhre t an einer anderen Stelle der grösseren angeschmolzen ist: statt in der Mitte derselben mündet sie nämlich an einem ihrer beiden Enden, wie dies Fig. 4 veranschaulicht. Diese Anordnung hat den Zweck, dass man beobachtet, ob nicht die Fortpflanzungsrichtung der Explosion irgend einen Einfluss auf die Resultate ausübe. Ein solcher Einfluss liess sich nicht nachweisen, und dies erklärt sich, insofern man annehmen kann, dass die Reaktion in allen Teilen völlig gleichzeitig vor sich geht. Wahrscheinlich wäre dem nicht länger so, wenn man die Energie der Explosion genügend herabsetzte, so dass sie sich regelmässig wie eine Flamme fortsetzte; die Versuche über diesen Punkt sind aber noch nicht ganz befriedigend ausgefallen. Gleichfalls habe ich einige Untersuchungen vorgenommen, bei denen ich die Batterie aus dem Stromkreise ausgeschaltet liess, um mich zu vergewissern, ob die beobachteten Wirkungen nicht lediglich auf Temperatur-Erhöhung oder Reibung des Gases an dem Metall der Elektroden zurückzuführen seien. Ich fand, dass das Quecksilber sich im Momente der Explosion um einige Zehntel eines Skalenteils fortbewegt, diese Bewegung lässt sich aber nicht mit derjenigen vergleichen, die man beobachtet, wenn Elemente in die Leitung eingeschaltet werden. Jedenfalls findet also im Momente der Explosion ein Übergang von Elektrizität zwischen den Elektroden statt. Leuchtgas verhält sich dem Knallgase analog; ich brauche aus diesem Grunde die Einzelnheiten nicht wiederzugeben.

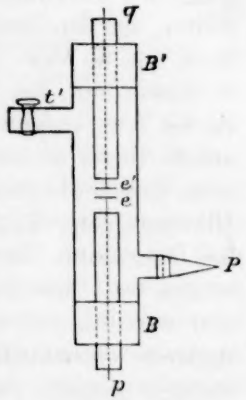


Fig. 4.

Versuche mit Chlor und Wasserstoff.

Ich stellte das Chlorknallgas durch Elektrolyse einer konzentrierten Salzsäurelösung her; man hat Sorge zu tragen, dass man den Strom längere Zeit hindurch wirken lässt, ehe man das Gas auffängt, andernfalls enthielte das Gemenge einen grösseren Überschuss an Wasserstoff und würde dadurch mehr oder minder unexplosiv. Ich führte mit Chlorknallgas die gleichen Versuche aus wie mit dem gewöhnlichen Knallgase; beide verhalten sich analog, im grossen und ganzen aber ist hier der Elektrizitätsdurchgang ein schwächerer.

Versuche mit Kohlenoxyd und Sauerstoff.

Dieses Gasgemenge hat den Vorzug, dass man bei ihm gegen Bildung von Wasserdampf geschützt ist, von dem schon Spuren die Erscheinungen unzuverlässig machen können. Im ganzen haben die mit diesem Gemenge wiederholten Versuche gezeigt, dass es dem Durchgange der Elektrizität minder günstig ist; so musste ich in gewissen Fällen, um ihn deutlich indiciert zu erhalten, eine elektromotorische Kraft von 80 Volts anwenden. Wie ich bereits bemerkte, eignet sich in diesem Falle das Kapillarelektrometer nicht für genaue Messungen; da ich nun augenblicklich nur über dieses Instrument verfügte, so musste ich es bei einer orientierenden Prüfung bewenden lassen. Dieselbe lässt mich gleichwohl aussprechen, dass zweifellos der Durchgang (Übergang) der Elektrizität eine hochzusammengesetzte Funktion aus der Temperatur, der Dissociation, der Natur des Gases resp. Gasgemenges und dem Fortpflanzungsmodus der Explosion ist. Mit Hilfe sehr sorgfältig und mit Ausdauer durchgeführter, durch die geeignetsten Apparate unterstützter Versuche, besser gesagt Versuchsreihen, mag es vielleicht gelingen, das Gesetz der betreffenden Erscheinungen klarzulegen. Ich will noch im voraus einem Einwande begegnen. Man könnte sich fragen, ob der Durchgang der Elektrizität nicht etwa durch die Gegenwart von Metallteilchen, die die Explosion von den Elektroden losgerissen, verursacht werde, da Liveing und Dewar, als sie das Spektrum des in einem Eisenrohr eingeschlossenen Knallgases beobachteten, die für das Eisen charakteristischen Linien erblickten. Dennoch bleibt hier zu berücksichtigen, dass sich Liveing und Dewar für ihre Versuche eines Rohres von 91 cm Länge und 1·27 cm Weite bedienten. Der von mir benutzte Apparat war viel kleiner und besass so sehr viel weniger Wandfläche, so dass es mindestens fraglich bleibt, ob unter diesen Umständen die Explosion genügende Kraft besass, um metallische Teilchen loszureissen. Genaue quantitative Untersuchungen würden übrigens gestatten zu bestimmen, bis zu welchem Punkte die Gegenwart von Unreinigkeiten an dem Durchgange der Elektrizität beteiligt ist. Die Explosion ist eine sehr komplizierte Erscheinung; um sich darüber zu vergewissern, braucht man nur einen Blick auf die Untersuchungen von Mallard und Le Chatelier[1]), von Berthelot und anderen zu werfen. Ohne hier auf theoretische Erwägungen über den Mechanismus der Explosion weiter einzugehen, verweile ich einen Augenblick bei der vorübergehenden Dissociation, die bei ihrem Eintritte erfolgte. Da

[1]) Ann. des Mines (8) **4**, 274. 1883.

in diesem Momente ein Durchgang von Elektrizität stattfindet, liegt es nahe, die Frage aufzuwerfen, ob die festen, flüssigen und gasförmigen Körper, die bei mehr oder minder hoher Temperatur dissociieren, beim Übergang in diesen Zustand leitend werden, und diese Frage will ich im folgenden Schlussteile meiner Untersuchung erörtern.

Über die Beziehungen zwischen der Leitfähigkeit der Gase und Dämpfe und im Dissociationszustande.

Wie wir in der historischen Einleitung gesehen haben, hat J. J. Thomson[1]) einige Untersuchungen über diesen Gegenstand angestellt. Es befinden sich nach ihm Gase oder Dämpfe, die die Elektrizität leiten, in einem gewissen Zustande der Dissociation; das Umgekehrte ist aber nicht wahr, d. h. es entspricht der Dissociation nicht immer die Leitfähigkeit. Arrhenius[2]) hat J. J. Thomson widersprochen; über verschiedene Punkte sind sich beide Experimentatoren nicht ganz einig, wie man in der zwischen ihnen geführten Polemik[3]) nachlesen kann. Da man bei hohen Temperaturen allerlei Versuchsfehlern ausgesetzt ist, habe ich nach Möglichkeit Substanzen gewählt, die sich bei verhältnismässig niedriger Temperatur dissociieren; gleichwohl wird man finden, dass ich auch einige sich anders verhaltende Körper in die Untersuchung einbezogen habe.

Versuche über die Dissociation des Chlorammoniums.

Wegen der vielen bei derartigen Bestimmungen in Betracht kommenden Fehlerquellen empfiehlt es sich die Experimente nicht nur öfters und in Zwischenräumen von einigen Tagen zu wiederholen, sondern auch so weit als möglich die Apparate zu verändern, denn nur unter diesen Umständen darf man auf sichere Resultate zählen.

1. Ballonmethode.

Ein Ballon mit langem Halse von ungefähr $^1/_4$ Liter Inhalt wird von einem Stativ getragen; zwei Elektroden von 0·2 cm Oberfläche führen in ihn hinein bis 2—3 cm über den Boden. Voneinander stehen diese Elektroden 5—6 mm ab; sehr wichtig ist es, dass die eine von der anderen absolut isoliert sei; sie dürfen darum mit keinem Teile des Apparats in Kontakt stehen, weil das Glas bei einer mehr oder minder hohen

[1]) Phil. Mag. **29**, 358.
[2]) Wied. Ann. **42**, 18. [3]) Phil. Mag. **31**, 518.

Temperatur schon ziemlich gut leitet. Ich habe zu diesem Ende die folgende Anordnung getroffen: Die Platindrähte f, f', an deren Enden sich die Platten e, e' (von gleichem Metall) befinden, sind in die Glasröhren t, t' eingeschmolzen, die in m und m' umgebogen sind.

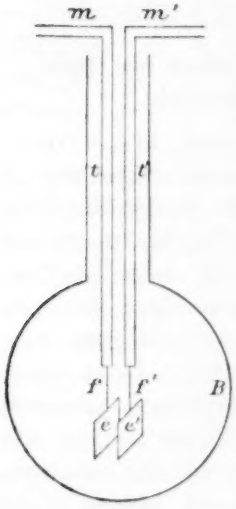


Fig 5.

Diese Röhren können auf ganz unabhängigen Stativen fixiert werden; man richtet es so ein, dass immer ein gewisser Abstand zwischen ihnen und der Wand des kalten Halses bleibt, und erreicht so eine vollkommene Isolierung. Ich habe die Untersuchungen mittelst eines sehr empfindlichen Kapillarelektrometers ausgeführt. Die Drähte waren wie bei den Versuchen an der Flamme angeordnet, d. h. die Elektrode e in Verbindung mit der Klemme b'' und e' mit dem negativen Pole der Elemente. In diesem Falle musste ich den Kommutator und den zweiten Schlüssel anwenden, um die von dem Durchgange der Elektrizität herrührenden Wirkungen von den durch die Berührung von Gas und Metall bei mehr oder minder hoher Temperatur entstehenden unterscheiden zu können. Ich begann damit, dass ich den leeren Ballon mit einem gewöhnlichen Bunsenbrenner erhitzte; die Stellung des Ballons war so gewählt, dass er gerade die Spitze der Flamme abplattete. Ich versicherte mich nun zunächst, ob die Isolierung noch vollkommen sei und keinerlei elektrische Erscheinungen aufträten. Da sich nichts konstatieren liess, liess ich den Ballon sich abkühlen und brachte dann eine bestimmte Quantität Chlorammonium hinein. Dann erhitzte ich aufs neue. Alsbald hüllten sich die Elektroden in einen dichten weissen Nebel, der, wie ich wiederum konstatierte, nicht leitend ist. Diese Thatsache entspricht den Versuchen im ersten Teile über die Verbindung von Ammoniak und Chlorwasserstoff.

In dem Masse, als die Temperatur steigt, steigen Dämpfe auf und sublimieren in den Hals hinauf, und der Teil des Ballons, in den die Elektroden hineintauchen, wird zunehmend durchsichtiger; es beginnt sich jetzt eine schwache Leitfähigkeit zu zeigen, die wächst und ihr Maximum erreicht, sobald die Atmosphäre um die Elektroden herum keine weissen Dämpfe mehr enthält, d. h. sobald das Salz vollständig dissociiert ist. Hört man auf zu erhitzen, so bleibt die Leitfähigkeit eine Weile konstant, alsdann sinkt sie rasch und wird völlig null. Erhitzt man von neuem, so wird sie wiederum bemerklich und die Vor-

gänge wiederholen sich. Bei diesen Versuchen wandte ich wie bei allen übrigen eine elektromotorische Kraft von 10 Leclanché-Elementen an; von Zeit zu Zeit wechselte ich mit der elektromotorischen Kraft, ging indes nie über 100 Volts hinaus. Es hat dies hier übrigens nur eine ganz sekundäre Bedeutung; mein Ziel war, festzustellen, ob ein Durchgang von Elektrizität stattfinde oder nicht. Auch glaube ich aus meinen Beobachtungen folgern zu können, dass die Gegenwart vom Dissociationsprodukte nicht genügt, und dass keine Leitfähigkeit eintritt, bevor nicht das Metall der Elektroden eine bestimmte Temperatur angenommen hat. Wie in der Mehrzahl der späteren Versuche habe ich auch konstatiert, dass die Elektroden an sich elektrische Erscheinungen zeigen; ich konnte aber diese nichtsdestoweniger bei brüskem Einschalten der Batterie stets von den Erscheinungen des wirklichen Durchganges von Elektrizität unterscheiden.

2. Röhrenmethode.

Ich habe die voraufgehenden Versuche ca. 15 mal wiederholt und stets die gleichen Resultate erlangt; trotzdem erschien es mir ratsam, mit den Apparaten zu wechseln, und so modifizierte ich den letztbeschriebenen wie folgt. Ich nahm eine Kugelröhre aus schwer schmelzbarem Glase (Fig. 6), wie sie bei gewissen chemischen Operationen Ver-

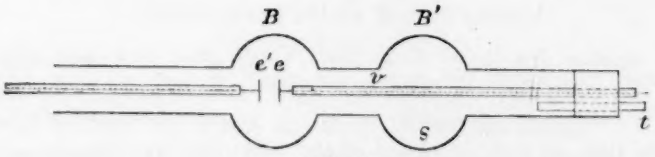


Fig. 6.

wendung findet; die Elektroden e e' befinden sich in der Kugel B; in B' bringt man die Substanz. Die Elektrode e, die in das Glasrohr v eingeschmolzen ist, führt durch einen Kautschukpfropfen hindurch; schliesslich wird e' von einem Stativ so getragen und festgehalten, dass sie die Röhre in keinem Punkte berührt, auf diese Weise erzielt man wiederum eine vollkommene Isolierung. Man erhitzt die Kugeln B und B' hinreichend, um die Substanz in B' zu dissociieren und sie in B im Dissociationszustande zu erhalten. Im übrigen operiert man wie bei den früheren Versuchen. Ich habe dieselben Erscheinungen beobachtet wie dort, aber da die Elektroden nur 60 qmm Oberfläche hatten, so waren die Wirkungen minder hervortretend. Um Elektroden von grösserer Oberfläche zu benutzen, musste ich von der Anwendung eines Kugel-

rohres absehen, da ein solches von den erforderlichen Dimensionen nicht direkt zu beschaffen war. Ich nahm also ein einfaches, schwer schmelzbares Glasrohr von 35 mm Weite und 40 cm Länge (s. Fig. 7). Die Elektroden, die jetzt eine Oberfläche von 2·5 qcm besassen, waren wie im vorigen Falle fixiert. Um den Austritt des Gases aus dem Rohre soviel als möglich zu verhindern, wurde vor A eine Platte aus Asbestpappe durch ein Stativ gehalten, deren Zentrum so durchbohrt war, dass die Elektrode mit den übrigen Teilen des Apparats völlig ausser Kontakt stand. Die Substanz befand sich in s in einem kleinen Schiffchen, aus dem sie verflüchtigt wurde. In der Gegend der Röhre, wo die Elektroden sind, unterhält man sorgfältig eine höhere als die zur Dissociation gebotene Temperatur. Indem ich unter diesen Umständen experimentierte, erhielt ich wiederum die gleichen Resultate. Nach J. J. Thomson[1]) leitet Chlorammonium die Elektrizität gut, nach Arrhenius kommt ihm diese Eigenschaft nur in geringem Masse zu. Es ist hier zu berücksichtigen, dass die Versuche von Arrhenius anders ausgeführt wurden, da seine Bestimmungen sich auf den Einfluss basieren, den eine bestimmte Quantität des Salzes bei Einbringung in die Flamme auf deren Leitfähigkeit ausübt. Es schien mir Interesse zu bieten, zu untersuchen, wie sich unter den gleichen Bedingungen die Dissociationsprodukte des Chlorammoniums, jedes isoliert, verhalten.

Versuche mit Chlorwasserstoff.

Ich wandte das Rohr T (s. Fig. 7) an; alles war angeordnet wie bei den voraufgegangenen Versuchen, mit dem Unterschiede, dass das Schiffchen s wegfiel, und dafür durch ein durch den Kork m führendes Rohr t ein langsamer Strom getrockneten und filtrierten Chlorwasserstoffs in das Rohr T geleitet werden konnte. Wenn ich dann das Rohr T

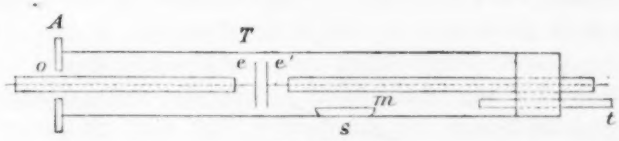


Fig. 7.

derartig erhitzte, dass die Temperatur annähernd die bei den Versuchen mit Chlorammonium obwaltende war, so konnte ich selbst bei Anwendung einer elektromotorischen Kraft von 100 Volts keine Leitfähigkeit konstatieren. J. J. Thomson sagt, dass Chlorwasserstoff gut leitet; da

[1]) Phil. Mag. **29**, 358.

er bei hoher Temperatur operierte, so wollte ich sehen, ob ich nicht durch stärkeres Erhitzen des Gases zu einem gleichen Resultate gelangen könne; ich ersetzte also den Bunsenbrenner durch einen anderen viel grösseren, der eine viel höhere Temperatur lieferte. Ich habe unter diesen Umständen eine gewisse Leitfähigkeit konstatieren können, und da nun anderseits die bei mir vorhandene Temperatur jedenfalls weit hinter der allgemein als Dissociationstemperatur des Chlorwasserstoffs angenommenen, d. h. hinter 1500°, zurückblieb, so konnte man unter der Voraussetzung, dass ein Gas erst von dem Punkte ab leitend wird, wo es zu dissociieren beginnt, daraus schliessen, dass Chlorwasserstoff schon bei einer weit unterhalb 1500° liegenden Temperatur eine gewisse Anzahl dissociierter Teilchen besitzt. Ich stelle dies als einfache Möglichkeit hin, da wir in diesem Punkte noch erst sehr wenig sichere Kenntnisse haben, auf die sich Hypothesen von wirklichem Werte nicht wohl aufbauen lassen.

Versuche mit Ammoniak.

Gleiche mit Ammoniak ausgeführte Versuche haben mich keine Leitfähigkeit konstatieren lassen, selbst nicht bei Einführung einer Kupferspirale in das Rohr, die die Dissociation erleichtern müsste. J. J. Thomson spricht gleichwohl von einer Leitfähigkeit des Ammoniaks, wenn auch einer sehr schwachen, die die Leitfähigkeit der Luft nicht erreicht.

Versuch mit Luft.

Erst bei sehr starker Erhitzung, wenn die Elektroden bereits rotglühend zu werden beginnen, habe ich eine gewisse Leitfähigkeit konstatieren können. Bei derartig hohen Temperaturen ist man aber allerlei Fehlern ausgesetzt. Ich beobachtete ebenfalls die elektrischen Erscheinungen, die Elster und Geitel erhielten, wenn sie ein glühendes Metall in ein Gas eintauchten.

Versuch mit Bromammonium.

Dieser Körper verhält sich ziemlich ähnlich dem Chlorammonium, und was Bromwasserstoff angeht, so ist von ihm dasselbe zu sagen wie von Chlorwasserstoff; ich brauche also die Einzelheiten nicht von neuem aufzuführen. Die Gase allgemein betreffend muss ich noch sagen, dass es durchaus nötig ist, dass der Gasstrom so langsam als möglich genommen wird, denn wenn er rasch wird, verschwindet die Leitfähigkeit vollständig, was sich leicht begreift, insofern dann die Gasmasse nicht mehr Zeit findet, sich hinreichend zu erhitzen.

Versuch mit Jodwasserstoff.

Ich habe abwechselnd den Kugelapparat (s. Fig. 6) und den Rohrapparat (s. Fig. 7) angewandt. Das trockene Gas wird durch die Röhre *t* eingeführt; man erhitzt unter den Elektroden, bis man eine Temperatur erreicht, die die Dissociationstemperatur des Gases übersteigt. Die letztere ist, wie bekannt, deutlich durch die Bildung von Joddampf charakterisiert. Ich erhitzte so gelinde als möglich, soviel als gerade genügte, um die Dissociation herbeizuführen; unter diesen Umständen habe ich eine schwache Leitfähigkeit konstatiert. Nach J. J. Thomson ist diese hier gleichwohl ziemlich stark, doch operierte er unter anderen Bedingungen.

Versuch mit Jod.

Wie bekannt dissociiert Jod bei mehr oder minder hoher Temperatur. Trotz aller Versuche ist es mir nicht gelungen, die Leitfähigkeit, von der J. J. Thomson spricht, zu konstatieren, statt dessen waren aber ziemlich starke elektrische Erscheinungen an den Elektroden nachzuweisen.

Versuch mit Schwefelwasserstoff.

Die Bedingungen, unter denen ich mit diesem Gase operierte, liessen keine befriedigende Untersuchung desselben zu; der Apparat war offen, und so entzündete sich das Gas, sobald die Temperatur eine ziemlich hohe wurde. Gleichwohl beobachtete ich das folgende: Erhitzt man das Rohr *T* ziemlich stark in der Gegend, wo sich die Elektroden befinden, und lässt zugleich einen starken Gasstrom hindurchgehen, so verhält sich das Elektrometer völlig passiv; im Augenblicke aber, wo man den Hahn des Gasapparates schliesst, oder bald darauf, wird eine gewisse Leitfähigkeit bemerklich.

Versuch mit Schwefeldioxyd.

Unter keinerlei Versuchsbedingungen vermochte ich irgend eine Leitfähigkeit festzustellen.

Versuch mit Schwefeldampf.

Bringt man in das Schiffchen des Rohres *T* Schwefelblumen und erhitzt dann, so entzündet sich der Schwefel alsbald, und die durch die Verbrennung gebildete schweflige Säure verdrängt die Luft aus dem Apparat. Damit ist im Inneren keine weitere Verbrennung möglich, und die Flamme wandert an die Mündung des Rohres *T*. Man kann alsdann sagen, dass sich die Elektroden in einer Atmosphäre von Schwe-

feldampf befinden. Eine solche aber zeigte, selbst bei starker Erhitzung, keinerlei Leitfähigkeit.

Versuch mit Schwefelsäure.

J. J. Thomsen und Arrhenius stimmen darin überein, dass sie dem Schwefelsäuredampfe eine gewisse Leitfähigkeit zuerkennen. Ich führte einige Untersuchungen im Rohre aus, indem ich etwas konzentrierte Säure in das Schiffchen brachte und vorsichtig erhitzte; das übrige Stück des Rohres brachte ich auf eine möglichst hohe Temperatur. Ich konstatierte ziemlich starke elektrische Erscheinungen an den Elektroden, aber eine im Vergleich mit den anderen Gasen nur schwache Leitfähigkeit.

Versuch mit Stickstoffperoxyd.

Da das Gas $N_2 O_4$ bei gewöhnlicher Temperatur zum Teil dissociiert ist, so führte ich mehrere Untersuchungen aus, indem ich nacheinander das Kugelrohr und das Rohr T anwandte. Ich vermochte keine Leitfähigkeit zu konstatieren; ich versuchte z. B. auch vergeblich abwechselnd zu erwärmen und abzukühlen.

Versuch mit Amylenbromid.

Dieser Körper, $C_5 H_{11} Br$, dissociiert bei verhältnismässig niedriger Temperatur; in der That sinkt seine Dampfdichte, die bei 152° gleich 157 ist, mit steigender Temperatur, so dass sie bei 360° nur noch gleich 76 ist. Man hat demnach zwischen diesen Temperaturen ein Gemenge von $C_5 H_{11} Br$, $C_5 H_{10}$ und HBr vor sich. Mit diesem Körper muss man bei einer konstanten und bestimmten Temperatur operieren; andernfalls macht die teilweise Verkohlung der Substanz die Resultate unbrauchbar; ich wandte aus diesem Grunde von neuem den Ballon B (siehe Fig. 5) an, der in einem Ölbade auf der passenden Temperatur erhalten werden konnte. Ich wiederholte die Versuche mehrfach unter abgeänderten Bedingungen, konnte aber in keinem Falle eine Leitfähigkeit konstatieren.

Versuch mit Phosphorpentachlorid.

Die Untersuchung dieses Körpers bietet einige Schwierigkeiten, insofern das freie Chlor die Platin-Elektroden stark angreift und sich darin allerlei sehr energische elektrische Erscheinungen kundgeben. Ich versuchte es in der Folge mit Elektroden aus Retortenkohle, aber auch diese haben ihre Übelstände, so dass es mir noch nicht gelang, die

Untersuchung dieses Körpers zu einem befriedigenden Abschlusse zu bringen.

Die Gesamtheit dieser Untersuchung beweist also (wie J. J. Thomsen[1]) dies bereits ausgesprochen hatte), dass, wenn ein Durchgang von Elektrizität statthat, stets Bedingungen vorliegen, unter denen die Gase mehr oder minder dissociiert sind, dass aber der Dissociation nicht immer die Leitfähigkeit entspricht.

Im Verlaufe meiner Untersuchungen habe ich noch andere Erscheinungen beobachtet, von denen ich in jedem Einzelfalle nichts erwähnt habe, um mich nicht wiederholen zu müssen, deren aber jetzt passend gedacht werden kann.

Einfluss der Temperatur der Elektroden.

Bei meinen Versuchen mit Chlor- und Brom-Ammonium habe ich gefunden, dass, selbst wenn der Ballon B (siehe Fig. 5) voll dissociierten Gases ist, die Leitfähigkeit doch erst von dem Augenblicke an bemerklich wird, wo die Elektroden eine gewisse Temperatur angenommen haben. Besonders eignet sich der Joddampf zum Nachweise dieser Thatsache. Füllt man das Rohr T (Figur 7) mit diesem Gase und erhitzt brüsk unterhalb der Elektroden, so erzeugt das in Freiheit gesetzte Jod eine blaue Färbung, die die eingetretene Dissociation anzeigt, aber das Elektrometer bleibt dabei passiv. Erst nachdem man ziemlich lange erhitzt hat und die Elektroden im Zentrum des Rohrs eine mehr oder minder hohe Temperatur angenommen haben, kündigt sich eine gewisse Leitfähigkeit an. Die übrigen Gase, mit denen ich experimentiert habe, verhalten sich wie Jodwasserstoff; ich brauche sie also nicht im Detail durchzugehen.

Schliesslich werden die voraufgehenden Resultate durch einen ganz andersartigen Versuch bestätigt. In der That sahen wir, dass, wenn man die Temperatur der Flamme des Schwefelkohlenstoffdampfes erniedrigt, die gesamte Leitfähigkeit plötzlich verschwindet, wenn die in sie eintauchenden Elektroden wie zwei Löcher in ihr bilden, d. h. sobald der Wärmeverlust durch Ableitung im Metall gross genug ist, um die Elektroden auf verhältnismässig niedriger Temperatur zu erhalten. Es findet also ein Durchgang der Elektrizität durch die Gase nur dann statt, wenn die Elektroden eine mehr oder minder hohe Temperatur aufweisen.

Ganz verschiedene Experimente haben Thomson[2]) zu den gleichen

---

[1]) Phil. Mag. **29**, 358. 1890. [2]) Phil. Mag. **29**, 441. 1890.

Schlussfolgerungen geführt; seine Methode bestand darin, dass er die Elektroden plötzlich in das heisse Gas tauchte und sie wieder herauszog, ehe sie Zeit gehabt hatten sich zu erhitzen. Hittorf[1]) und nach ihm Goldstein[2]) finden beim Studium der elektrischen Entladung durch die Gase hindurch, dass, wenn man als negative Elektrode eine vermittelst eines elektrischen Stromes glühend erhaltene Kohle benützt, der Durchgang der Elektrizität ein kontinuierlicher ist, selbst bei einer schwachen elektromotorischen Kraft.

Dies führt dazu, sich die Frage vorzulegen, ob der Durchgang der Elektrizität durch die heissen Gase nicht einzig und allein durch die hohe Temperatur der Elektroden verursacht wird. Aus Hittorfs und Goldsteins Versuchen kann man dies nicht geradezu schliessen, weil die Gase bei Berührung mit weissglühenden Körpern eine Modifizierung erleiden und folglich die Natur des gasigen Mittels, dessen Eigenschaften zu untersuchen stehen, nach verhältnismässig kurzer Zeit hinlänglich modifiziert sein kann, um keine sicheren Schlüsse mehr zu gestatten. Es bleibt also zu untersuchen, ob die Gase, deren Zusammensetzung nicht Zeit hatte sich zu verändern, der Elektrizität Durchgang gewähren, wenn die Elektroden eine hohe Temperatur besitzen.

Man findet nun aber bei den Versuchen mit dem Rohre T (Fig. 7), in das man die Gase durch t einlässt, dass, selbst wenn man so erhitzt, dass die Elektroden rotglühend bleiben, die Elektrizität nicht durchgeht, wenn man darauf achtet, dass ein genügend lebhafter Strom durch t eintritt, um die Gasmasse sich rapid erneuern zu lassen.

Ich hatte dies bereits zum voraus in der ausführlichen Wiedergabe der Versuche gemeldet, im besonderen gelegentlich des Schwefelwasserstoffs. — Es genügt also die hohe Temperatur der Elektroden nicht, um der Elektrizität den Durchgang zu verstatten.

Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse.

1. Die Gegenwart von Ionen genügt nicht, um einen Durchgang von Elektrizität zuzulassen; es sind folglich dabei andere Faktoren im Spiele.

2. Die Wärme, die einer dieser Faktoren ist, wirkt so, dass sie die Teilchen dissociiert erhält und die Existenz von wirklich freien Ionen begünstigt.

3. Bei vorhandener Leitfähigkeit ist Dissociation vorhanden; das Umgekehrte trifft aber nicht zu.

---

[1]) Wied. Ann. **21**, 133. 1884. [2]) Wied. Ann. **24**, 79. 1885.

4. Der Durchgang von Elektrizität findet nur statt, wenn die Elektroden eine höhere Temperatur besitzen.

5. Die höhere Temperatur der Elektroden allein genügt nicht, um der Elektrizität den Durchgang zu verstatten.

Auf den ersten Blick scheinen diese Resultate von geringerem Interesse für die physikalische Chemie; bei näherem Zusehen gewahrt man, dass es sich hier um einen Gegenstand handelt, dessen experimentelle Erörterung noch immer nicht weit genug gediehen ist. So habe ich im Verlaufe meiner Darlegungen oft von Ionen gesprochen: man versteht darunter mit Elektrizität geladene freie Atome nach Analogie des Falles einer Salzlösung. Wie uns nun aber die Theorie der elektrolytischen Dissociation tiefer in den Mechanismus der chemischen Verbindungen eindringen liess, so ist es sehr möglich, dass wir uns später, wenn wir eine lückenfreiere Kenntnis von den Zuständen und dem Verhalten nebst der Wirkungsweise der Gase erlangt haben werden, auch bessere Rechenschaft von ihren chemischen Eigenschaften geben werden.

Wenn ich für mein Teil im Verlaufe dieser Untersuchungen die Überzeugung erlangt habe, dass dies Ziel schliesslich erreicht werden wird, so muss ich anderseits doch einräumen, dass wir gegenüber dem verwickelten Probleme noch nicht genug experimentelle Daten besitzen, als dass es uns freistände, eine Theorie von wirklich wissenschaftlichen Werte über diesen Punkt aufzustellen. Gleichwohl bin ich überzeugt, dass man sich durch ausdauernde Weiterbearbeitung des Gegenstandes dem genannten Ziele nähern wird, und so wünsche ich selbst, sobald sich Zeit und Gelegenheit findet, weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen.

Beim Abschlusse meiner bisherigen Untersuchungen fühle ich mich lebhaft gedrängt, Herrn Prof. Ostwald für die Förderung mit Ideen und Ratschlägen zu danken, die er meinen Arbeiten von Anfang bis Ende zu teil werden liess.

Leipzig, chemisch-physik. Laboratorium, April 1893.

Über die Ermittlung der räumlichen Anordnung im Molekül.

Von

E. Nickel in Berlin.

(Mit 1 Textfigur.)

Die Forschungen über die isomeren Kohlenstoffverbindungen haben bekanntlich in zahlreichen Fällen darauf geführt, dass gewissen Isomeren ein und dieselbe Strukturformel zugewiesen werden musste. Daraus ist je länger, je mehr die Notwendigkeit entstanden, die Strukturformeln im Sinne der räumlichen Lagerung weiter auszubilden, und die hervorragendsten Forscher widmen sich jetzt — besonders bei uns in Deutschland — mit Vorliebe der Untersuchung der „struktur-identischen stereoisomeren" Verbindungen[1]).

Das Auftreten der Stereoisomeren beruht entweder auf einer gewissen Seitlichkeit des Moleküls durch das Auftreten einer charakteristischen Ebene im Atomgefüge, wie bei den Atomgruppen $C{=}C$ und $C{=}N$ und wie bei den Ringbildungen, oder auf der Gegenwart von sogen. asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Die Anzahl der Isomeren letzterer Art, auf die sich die folgende Betrachtung unter Ausschluss der Seitlichkeitsisomerien beschränkt, steht zu der Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome unter der Voraussetzung normaler Kohlenstoffketten in einer einfachen Beziehung. Das asymmetrische Kohlenstoffatom hat einen rechtsdrehenden oder linksdrehenden Charakter, für deren Bezeichnung im folgenden nach E. Fischer die Buchstaben d und l gebraucht werden sollen. Wenn wir diese beiden Charaktere d und l zu je n kombinieren, so ist die Zahl der möglichen Kombinationen bekanntlich 2^n (vergl. z. B. Hantzsch, Stereochemie 1893, S. 20). Wenn die Symbole V', V'', V''', ... die Anzahl der strukturidentischen stereoisomeren Verbindungen mit 1, 2, 3, ... asymmetrischen C-Atomen bedeuten, so ergiebt sich

$$V' = 2,\ V'' = 4,\ V''' = 8,\ V'''' = 16,\ \ldots\ldots,$$

[1]) Vgl. van't Hoff-Meyerhoffer, Stereochemie 1892 und Victor Meyer und Paul Jacobson, Organische Chemie 1893.

Durch die Einführung weiterer Indices ergeben sich in jeder Gruppe für die Verbindungen selbst folgende Symbole:

$$\begin{array}{llll} V_1' & V_2' & & \\ V_1'' & V_2'' & V_3'' & V_4'' \\ V_1''' & V_2''' & V_3''' & V_4''' \ldots\ldots V_8'''. \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & & & \end{array}$$

Die Verbindungen jeder Reihe sind unter sich strukturgleich, aber stereoisomer. Es sollen ausserdem die Verbindungen jeder Reihe mit denen der Nachbarreihe auf Grund ihrer Struktur entweder durch An- oder Abbau oder indirekt stammbaumartig zusammenhängen. Dabei soll die Kette der asymmetrischen *C*-Atome stets in derselben Richtung wachsen.

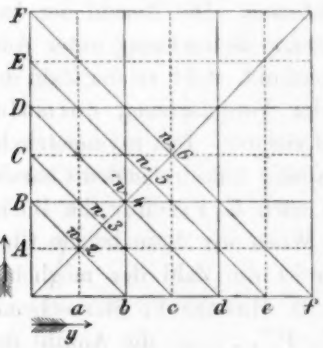
Bei der obigen Aufstellung sind natürlich die traubensäureartigen, die racemischen Formen, z. B. von dem Charakter $[dd]+[ll]$, ausgeschlossen. Es wird ferner vorausgesetzt, dass zunächst nicht eine besondere Beschaffenheit des Moleküls, die Symmetrie der Strukturformel, eine Verminderung der Anzahl der Stereoisomeren herbeiführt.

Man kann den Überblick über den Charakter des räumlichen Gefüges, der Konfiguration, in den verschiedenen Fällen dadurch erleichtern, dass man das graphische Verfahren zu Hilfe nimmt.

Bezeichnen wir die Anzahl der asymmetrischen *C*-Atome von rechtsdrehendem Charakter mit x und die von linksdrehendem Charakter mit y, so haben wir

$$n = x + y$$

$$\frac{x}{n} + \frac{y}{n} = 1.$$

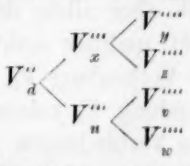


Wählen wir x und y als Axenwerte und setzen wir der Reihe nach für n die Zahl 1, 2, 3, 4 . . ., so bekommen wir eine Schar von Parallelen, die unter einem Winkel von 45° durch das graphische Feld hindurchlaufen. Ihre Schnittpunkte mit den Koordinaten für x bezw. $y =$ 1, 2, 3, 4 . . . . . stellen verschiedene Charaktere, verschiedene Gattungen der Konfigurationen vor. Jeder Gattung gehören eine oder mehrere Spezies der Konfiguration an. Diese Zusammenfassung der Konfigurationsspezies zu Gattungen, zu der das graphische Verfahren führt, erleichtert, wie mir scheint, den Überblick; denn schon für $n=4$ steigt die Anzahl der Kombinationen auf 16.

Ein besonderes Interesse beanspruchen diejenigen Konfigurationen, deren Ort auf der Winkelhalbierenden des Feldes liegt. Wie sich aus der Tafel ergiebt, ist dieser Fall nur in Betracht zu ziehen, wenn n eine gerade Zahl ist. Wenn er für die Konfigurationsbestimmung von Nutzen sein soll, so ist eine Vereinfachung des allgemeinen Falles notwendig. Die optische Inaktivität durch intramolekulare Kompensation von Verbindungen der Gattung $\frac{n}{2}\,d\,\frac{n}{2}\,l$ wird mit Sicherheit nur eintreten bei Symmetrie der Gesamtformel. Wir müssen, vom allgemeinen Fall ausgehend, erst die Umwandlung der untersuchten Verbindung in eine solche mit symmetrischer Gesamtformel durchführen. Abkömmlinge dieser Art sollen kurz als struktursymmetrische Verbindungen bezeichnet werden. Am einfachsten ist es, wenn so, wie in den klassischen Untersuchungen von E. Fischer über die Aldosen, an den Ketten der asymmetrischen Kohlenstoffatome nur ein oder zwei Substituenten umzuwandeln sind.

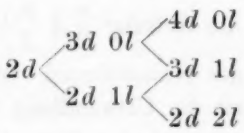
Unter Benutzung der eben erläuterten Grundsätze lässt sich die Art und Weise, wie die Konfiguration auf Grund der genetischen Beziehungen der untersuchten Verbindungen ermittelt wird, allgemein etwa so darstellen.

Wir gehen aus von der rechtsdrehenden Verbindung V''_d mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Bei dem weiteren Ausbau der Verbindung bis auf drei asymmetrische C-Atome müssen im allgemeinen Fall, wenn nicht gerade zufällig eine Konfiguration ganz besonders begünstigt ist, nebeneinander zwei strukturgleiche, stereoisomere Verbindungen entstehen, deren Symbole V'''_x und V'''_y sein sollen. Durch weiteren Ausbau ergiebt sich folgender Stammbaum, in dem übrigens die oberen Indices, die die Anzahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome angeben, zur Kennzeichnung nicht unbedingt erforderlich sind.



Wir wollen jetzt den graphischen Ort für die Gattungen der Konfiguration dieser Verbindungen aufsuchen. Durch ein dem Stammbaum entsprechendes, in seinen Teilen drehbares Modell lässt sich das folgende ganz besonders anschaulich machen. Für die Bezeichnung der Orte sind in leicht ersichtlicher Weise grosse und kleine Buchstaben verwandt.

Der Verbindung V'''_d müssen wir wegen der Rechtsdrehung ihres strukturssymmetrischen Abkömmlings den Ort B anweisen. Für V_x und V_u kommen deshalb nur die Orte Ba und C in Betracht, während für die Verbindungen V_y, V_z, V_v und V_w die Orte Bb, Ca und D in Frage stehen. Aus dem graphischen Felde ergeben sich für diese Orte folgende Konfigurationsgattungen:



Es muss also eine von den vier Verbindungen V'''' einen Abkömmling liefern, der durch intramolekulare Kompensation in nicht spaltbarer Weise inaktiv ist.

Angenommen, V_w liefere diese Verbindung, dann gehört erstere dem Orte Bb des graphischen Feldes an. Dann ist aber auch der Ort für V_x und V_u bestimmt. V_x gehört zu C, und V_u zu Ba. Da in der Gattung $3d\ 0l$, deren Ort C ist, nur eine Spezies möglich ist, so ist die Konfiguration der Verbindung V_x schon allein auf diesem Wege eindeutig bestimmt. Wir erhalten die Konfiguration ddd. Da aber aus der nächst niederen Konfiguration dd, wenn der Ausbau zur Asymmetrie am Kohlenstoffskelett der Reihe nach fortschreitet, nur die beiden Konfigurationen ddd und ddl entstehen können, so bleibt für die neben V_x entstehende strukturgleiche Verbindung V_u nur die Konfiguration ddl übrig.

Durch eine Abweichung von der obigen Ausbauregel wird übrigens das Verfahren der Konfigurationsbestimmung nicht wesentlich geändert

Die aus der Verbindung V_u entstehenden Verbindungen V_v und V_w können auf Grund der bisherigen Ermittlungen nur das Gefüge $ddld$ oder $ddll$ haben. Da sich aber allein der strukturssymmetrische Abkömmling von V_w als nicht spaltbar inaktiv erwiesen hatte, so muss die Konfiguration $ddll$ der Verbindung V_w und die übrigbleibende Konfiguration $ddld$ der Verbindung V_v zukommen. Es ist noch zu entscheiden, welche der beiden Verbindungen V_y und V_z die Konfiguration $dddl$ hat. Zu derselben Gattung gehört die Konfiguration $lddd$. Die strukturssymmetrischen Abkömmlinge von Verbindungen mit diesen beiden Konfigurationen sind jedoch identisch. Bei der Konfiguration $dddd$ ist eine derartige Erscheinung nicht möglich. Dies giebt uns das Mittel für die Entscheidung an die Hand.

Wenn es sich nur um die Konfigurationsbestimmung einer einzigen

Verbindung handelt, so ist die Kenntnis des ganzen Stammbaums nicht nötig. So könnte z. B. die weitere Untersuchung der Abkömmlinge von V_u''' unterbleiben. Es würde ausreichen nachzuweisen, dass die strukturSymmetrischen Abkömmlinge der aus V_x entstehenden Verbindungen V_y und V_z beide aktiv sind, um dann auf dem obigen Wege etwa die Konfiguration von V_z festzustellen.

Man kann schliesslich auch für die Konfigurationsbestimmung (etwa von V_z) auf alle genetischen Beziehungen zu Verbindungen mit der nächst niederen Konfiguration verzichten und die Auswahl unter den (16) möglichen Kombinationen ausschliesslich auf Erscheinungen bei den strukturSymmetrischen Abkömmlingen aufbauen. Ausserdem müssen dann jedoch noch besondere Eigenschaften der Kette der asymmetrischen *C*-Atome bekannt sein.

Die angedeutete Methodik der Konfigurationsbestimmungen ist zum Teil nur eine Verallgemeinerung von bereits ausgeführten Konfigurationsermittlungen bestimmter Verbindungen. Ich glaube jedoch, dass die hier versuchte Behandlungsweise trotz einer gewissen grösseren Abstraktion das Verständnis der Konfigurationsbestimmungen erleichtern wird. Ausserdem ist es ja zur Vervollkommnung der Theorie immer von Interesse, ein Problem so allgemein als möglich zu behandeln.

Bemerkung über den Molekulardruck.

Von

Dr. **G. Bakker** in Schiedam.

Den Druck in einer Flüssigkeit oder einem Gase, die bestimmbare Grösse p, kann man auffassen als die Differenz zwischen einem thermischen Druck und der Kohäsion oder dem Molekulardruck. Jede Zustandsgleichung ist der algebraische Ausdruck für diese Thatsache. Nennen wir Θ den thermischen Druck und K die Kohäsion, so hat man im allgemeinen

$$p = \Theta - K.$$

In den Zustandsgleichungen von van der Waals, Clausius und Sarrau ist z. B.

$$\Theta = \frac{RT}{v-b} \text{ und } K \text{ bez. } \frac{ae^{1-\frac{T}{T_k}}}{v^2}, \qquad \frac{C}{T(v+\beta)^2} \text{ und } \frac{Ce^{-T}}{(v+\beta)^2},$$

wobei a, C und β Konstanten sind.

Wenn K die mechanische Kraft bedeutet, mit der die Teile der Flüssigkeit sich zusammenhalten zufolge ihrer Anziehungen, so ist Kdv die Arbeit, um das Volum um dv zu vergrössern. Denken wir, dass dazu isothermisch Wärme zugeführt wird. Ist dabei die innere Arbeit nur eine Folge der Vergrösserung der Molekularabstände, so ist $Kdv = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dv$. Bedenkt man, dass bei isothermischen Änderungen die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung der Moleküle keine Änderung erfährt, so wird die durch die Flüssigkeit aufgenommene Wärme, ausser für äussere Arbeit, verbraucht zur Vergrösserung der Abstände der Molekularcentra und zur Vergrösserung der inneren Energie der Moleküle (Rotationen der Atome um ihre Axe und umeinander). So lange also bei isothermischen Zustandsänderungen die Moleküle keinerlei Änderung erfahren weder im Zustand noch in innerer Bewegung, so lange ist auch

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dv = Kdv \quad \text{oder} \quad K = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T$$

und wird $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T$ der Ausdruck für den Molekulardruck, ebenso wie immer

$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_\eta$ der Ausdruck für den Aussendruck p ist. Ändert sich aber das Molekül, als System für sich selbst betrachtet, so ist nicht $K = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T$. Die Differenz $\left\{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T - K\right\} dv$ ist der Teil der aufgenommenen Wärme, welcher in innere molekulare Energie (Rotationen der Atome um ihre Axe u. s. w.) umgesetzt ist. Für diese Energie schreiben wir $Ai\, dv$.

Nun folgt aus

$$p = \Theta - K: \qquad \left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \left(\frac{d\Theta}{dT}\right)_v - \left(\frac{dK}{dT}\right)_v$$

und weiter ist

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v - p = T\left(\frac{d\Theta}{dT}\right)_v - T\left(\frac{dK}{dT}\right)_v - \Theta + K =$$

$$= T\left(\frac{d\Theta}{dT}\right)_v - \Theta - \left\{T\left(\frac{dK}{dT}\right)_v - K\right\}.$$

Da nun der thermische Druck, bei konstanter Dichte, sich proportional der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle ändert und diese lebendige Kraft wieder proportional der absoluten Temperatur, so ist Θ von der Form $f(v)T$. Wir haben also

$$T\left(\frac{d\Theta}{dT}\right)_v - \Theta = 0$$

und

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = K - T\left(\frac{dK}{dT}\right)_v$$

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T - K = T\left(\frac{dK}{dT}\right)_v.$$

Für das Verhältnis zwischen der Arbeit, um die Moleküle voneinander zu entfernen (die Kohäsion zu überwinden) und der als „innere molekulare Energie" aufgenommenen Arbeit haben wir also

$$\frac{\left\{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T - K\right\} dv}{K dv} = \frac{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T - K}{K} = -\frac{T}{K}\left(\frac{dK}{dT}\right)_v.$$

Setzen wir die Hypothese voraus, dass dieses Verhältnis nur abhängig ist von der Temperatur, so ist

$$-\frac{T}{K}\left(\frac{dK}{dT}\right)_v = f(T)$$

$$\frac{1}{K}\left(\frac{dK}{dT}\right) = \varphi(T)$$

$$d \log K = \int \varphi(T)\, dT + \psi(v)$$

oder

$$K = e^{\int \varphi(T)\, dT} \times e^{\psi(v)}$$

das heisst: K ist das Produkt einer Temperatur- und einer Volumfunktion. Nehmen wir weiter an, $f(T)$ sei von der Form CT, worin C eine Konstante, so haben wir:

$$-\frac{T}{K}\left(\frac{dK}{dT}\right)_v = CT \qquad -\frac{1}{K}\left(\frac{dK}{dT}\right)_v = C \qquad \log K = -CT + f(v)$$

$$K = e^{-CT} \times e^{f(v)} \qquad \text{oder} \qquad K = e^{-CT} \times \varphi(v).$$

Diese Hypothese von van der Waals ist ein besonderer Fall dieser Annahme, denn man hat

$$K = \frac{a e^{1-\frac{T}{T_k}}}{v^2} = \frac{a e . e^{-\frac{T}{T_k}}}{v^2}$$

C ist hier $\frac{1}{T_k}$ und $\varphi(v) = \frac{ae}{v^2}$.

Die van der Waalssche Formel für den Molekulardruck sagt deshalb, dass das Verhältnis $\frac{\Delta i}{\Delta V}$ sich proportional der absoluten Temperatur ändert, wobei:

Δi = Zunahme der innern molekularen Energie,
ΔV = Zunahme der potentiellen Energie der molekularen Inertiepunkte.

In einer Theorie, wobei angenommen wird, dass das Verhältnis $\frac{\Delta i}{\Delta V}$ konstant ist, haben wir

$$-\frac{T}{K}\frac{dK}{dT} = \text{konstant, oder } \frac{dK}{K} = -\frac{CdT}{T}$$

$$d \log K = -C d \log T, \quad \log K = \log T^{-C} + \log f(v)$$

oder $K = \frac{f(v)}{T^C}$. Insbesondere giebt $\Delta i = \Delta V : K = \frac{f(v)}{T}$.

Die Formel von Clausius $\frac{a}{Tv^2}$ ist hiervon ein besonderer Fall. Zum Ende setzen wir die Hypothese voraus $K = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T$; das heisst: bei konstanter Temperatur erfahren die Moleküle keinerlei Anderung der Form und des inneren Bewegungszustandes. Das giebt kraft der Beziehung

$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = -T\left(\frac{dK}{dT}\right)_v + K$: $-T\left(\frac{dK}{dT}\right)_v + K = K$ oder $\left(\frac{dK}{dT}\right)_v = 0$

oder $K = f(v)$.

Die ursprüngliche Form von van der Waals $\frac{a}{v^2}$ ist ein Fall dieser Annahme. —

Wie ich in meiner Arbeit über die Theorie der Flüssigkeiten und Dämpfe gezeigt habe, ohne Hilfe einer Zustandsgleichung, ist im Fall, dass die Moleküle bei konstanter Temperatur keinerlei Änderung erfahren (und deshalb als System für sich selbst betrachtet, das nämliche Ding bleiben) die innere Verdampfungswärme proportional der Differenz der Dichten von Flüssigkeiten und Dampf oder $\varrho = a\left(\frac{1}{\sigma} - \frac{1}{s}\right)$, wenn s das spezifische Volumen des Dampfes, σ das spezifische Volumen der Flüssigkeit und ϱ die innere Verdampfungswärme bedeutet.

Nehmen wir nun wieder die erste Hypothese an, dass nämlich $\frac{\Delta i}{\Delta V}$ eine Temperaturfunktion sei, so ist, wie wir oben sagen, K von der Form $f(T)\varphi(v)$ und $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = K - T\left(\frac{dK}{dT}\right)_v = \{f(T) - Tf'(T)\}\ \varphi(v)$ und deshalb

$$\varrho = \int_\sigma^s \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dv = \{f(T) - Tf'(T)\} \int_\sigma^s \varphi(v)\, dv.$$

In der Gleichung $\varrho = a\left(\frac{1}{\sigma} - \frac{1}{s}\right)$, (wo nun a eine Temperaturfunktion sein kann), wird nun $a = f(T) - Tf'(T)$, und weiter wollen wir setzen $\int_\sigma^s \varphi(v)\, dv = \frac{1}{\sigma} - \frac{1}{s}$. Das giebt $\varphi(v) = \frac{1}{v^2}$.

Das heisst: so lange für einen Stoff $f(T) - Tf'(T)$ konstant ist, Θ von der Form $f(v)T$ und $K = \frac{f(T)}{v^2}$, ist $\frac{\varrho}{\delta_1 - \delta_2}$ konstant (δ_1 und δ_2 sind die Dichten der Flüssigkeit und des Dampfes),

$f(T) - Tf'(T) = C$ giebt:

$$f(T)\,dT - T\,df(T) = C\,dT$$
$$T\,df(T) - f(T)\,dT = -C\,dT$$
$$\frac{T\,df(T) - f(T)\,dT}{T^2} = -\frac{C\,dT}{T^2}$$
$$d\,\frac{f(T)}{T} = C\,d\,\frac{1}{T}$$

oder
$$f(T) = C + C'\,T.$$

Der Molekulardruck ist dann von der Form:

$$K = \frac{A - BT}{v^2} \quad \text{oder} \quad \frac{A}{v^2},$$

wobei A und B Konstanten sind.

In seiner bewunderungswerten Abhandlung: „Thermodynamische Theorie der Kapillarität“ [1]) setzt van der Waals die Hypothese voraus

$$\varepsilon = \varphi(v) + \psi(T).$$

(Für eine homogene Phase, die nicht durch umgebende Phasen gestört wird, also für den Fall, welcher hier betrachtet wird.)

Die Energie soll also die Summe einer Volum- und einer Temperaturfunktion sein. Diese Annahme giebt

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = \varphi'(v) \qquad K - T\left(\frac{dK}{dT}\right)_v = \varphi'(v) \quad \text{oder} \quad K = \varphi'(v) - F(v)T.$$

$$\left(\text{Ein besonderer Fall hiervon würde sein } K = \frac{A - BT}{v^2}.\right)$$

Da $\frac{\partial^2 \varepsilon}{dv\,dT} = \left(\frac{\delta C_v}{\delta v}\right)_T$ hier 0 ist, weil $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = \varphi'(v)$ eine Volumfunktion ist, so ist C_v nur abhängig von der Temperatur. Man kann weiter sagen

$$\Delta i = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_v - K = -T\left(\frac{dK}{dT}\right)_v = F(v)T$$

das heisst: bei isothermischen Änderungen soll c_v konstant und Δi veränderlich sein. Wäre nun das der Fall, so würde die Kräftefunktion selbst zwischen den Atomen und Molekülen eine Temperaturfunktion werden, und es ist unmittelbar zu sehen, dass dies nicht im Einklang ist mit dem Gravitationsgesetz, auch wenn die Newtonsche Funktion ein Näherungsgesetz repräsentierte [2]). Will man dies nicht annehmen, so muss $F(v)$ konstant sein oder 0, das heisst

$$K = \varphi'(v) \quad \text{oder} \quad \varphi'(v) - CT.$$

Für die vollkommenen Gase ist $K = 0$. Denkt man sich ein solches isothermisch in diesen Zustand gebracht, so sieht man, dass $C = 0$ sein muss. Die Hypothese $\varepsilon = \varphi(v) + \psi(T)$ giebt deshalb für K eine Volumfunktion. Das umgekehrte sieht man sofort. Für Wasser, wo C_v ungefähr 1 ist, bleibt, weil für Wasserdampf diese Grösse viel kleiner

[1]) Verhandelingen der koningl. Akademie van Wetenschappen zu Amsterdam.

[2]) Umgekehrt kann K sehr wohl abhängig sein von der Temperatur, ohne Störung des Gravitationsgesetzes. Das Kräftefeld zweier Planeten würde bei grosser Annäherung durch Formveränderung (Tidal Friction) sich bedeutend ändern. Ebenso kann die Temperatur die „Form“ der Moleküle ändern.

als 0·5 ist, die innere Energie der Moleküle bei isothermischen Änderungen nicht konstant. K ist deshalb abhängig von der Temperatur. Indessen darf man nicht vergessen, dass die Abkühlungsversuche von Vernon[1]), sowie die Versuche von Velten, Regnault u. s. w. über spezifische Wärme und Schmelzwärme des Wassers, die Hypothese von Raoult, wobei die Moleküle des Wassers bei Erniedrigung der Temperatur kondensieren, bestätigen.

Der Ausdruck von van der Waals für den Molekulardruck, $\frac{f(T)}{v^2}$, hat ausser der oben auseinandergesetzten Bedeutung auch folgenden einfachen Sinn. Er ist nämlich die Bedingung für die Thatsache, dass zwischen Molekulardruck und molekularem Potential dieselbe Beziehung besteht, wie durch die Grundgleichung der Hydrodynamik zwischen Aussendruck (p) und dem Potential der äusseren Kräfte dargestellt wird. Das heisst, man würde haben

$$dK = -\varrho\, dV,$$

wenn V das Potential der Molekularkräfte, ϱ die Dichte und K den Molekulardruck darstellt. Kraft dieser Beziehung hat man nämlich für die Arbeit, um die Masse dm zu versetzen:

$$dm\,.\,dN = -\,dm\frac{dK}{\varrho}.$$

Die Arbeit, um eine Masse $\Sigma dm = 1$ zu versetzen, ist deshalb

$$-\frac{1}{2}\,\Sigma dm\frac{dK}{\varrho} = -\frac{1}{2}\cdot\frac{dK^2}{\varrho}.$$

Kraft der Bedeutung des Molekulardrucks ist diese Arbeit auch Kdv und man muss haben:

$$-\frac{1}{2}\,\frac{dK}{\varrho} = -\frac{1}{2}\,v\,dK = K\,dv$$

$$\frac{dK}{K} = -\frac{2dv}{v}$$

$$d\log K = -\,d\log v^2 + \log C$$

oder

$$K = \frac{C}{v^2}.$$

---

[1]) Phil. Mag. **31**, 387.

[2]) Bezüglich der Bedeutung des Koëffizienten $\frac{1}{2}$ denke man an die bekannten Betrachtungen der Potentialtheorie von J. C. Maxwell, Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus I, 3. Kap., S. 101.

C kann eine Temperaturfunktion sein, denn wir denken hier an eine Flüssigkeit oder ein Gas im Gleichgewicht. Die Temperatur ist deshalb durch den ganzen Raum konstant und die Differentiale dK und dV beziehen sich deshalb auf isothermische Änderungen.

Dass umgekehrt aus $K = \frac{C}{v^2}$ folgt $dK = -\varrho\, dV$, sieht man ebenso leicht. Diese Betrachtungen gelten natürlich nicht für Punkte der Übergangsschicht bei Flüssigkeit und Dampf. Denn die Weise, worauf die Arbeit um eine Masse $\Sigma m = 1$ zu versetzen berechnet ist, setzt voraus, dass sowohl im ersten wie im zweiten Punkt die Masse homogen ist. Ein Beispiel hierfür hat man beim Übergang aus dem Innern einer Flüssigkeit nach dem Innern des gesättigten Dampfes.

Referate.

8. Vorschriften zur Herstellung von Clarksehen Normalelementen von K. Kahle (Zeitschr. f. Instrumentenk. 1893, 191—196.). Die in der physikalisch-technischen Reichsanstalt bearbeiteten Methoden sind kurz folgende. Das Gefäss ist zweischenklig mit oben angesetztem Stutzen; in jeden Schenkel ist ein Platindraht geschmolzen, während der Stutzen durch einen eingeschliffenen Glasstopfen, welcher ein Thermometer enthält, verschlossen wird. Als Elektrode dient einerseits zehnprozentiges Zinkamalgam, welches durch Auflösen von Zink in Quecksilber unter Erwärmen herzustellen und warm einzufüllen ist. Andererseits dient gereinigtes Quecksilber für Standelemente, für transportable Elemente wird ein Platinblech verwendet, welches elektrolytisch mit Quecksilber überzogen ist.

Das Zinksulfat soll säure- und eisenfrei sein. Es wird eine Methode beschrieben, dies durch Kochen mit Zinkschnitzeln und Elektrolyse zu erreichen; doch wird man wohl durch Digerieren mit Zinkoxyd ebenso weit kommen. Das Quecksilbersulfat soll nicht gelb oder basisch sein. Da es beim Behandeln mit reinem Wasser immer Säure verliert, soll man es entweder nur so lange auswaschen, bis es eben anfängt gelb zu werden, oder, falls es schon gelb ist, mit verdünnter Schwefelsäure von 0·1 Prozent behandeln und dann etwas nachwaschen. Das Salz wird im feuchten Zustande mit Zinksulfatkrystallen und etwa der Hälfte seines Gewichtes an metallischem Quecksilber verrieben.

Soll ein amalgamiertes Platinblech als Kathode dienen, so vernietet man es mit einem Platindraht, schmilzt letzteren ein, beizt das Blech mit Königswasser und giebt nach dem Auswaschen Quecksilber und angesäuerte Merkuronitratlösung in das Glas. Nun wird elektrolysiert, bis das ganze Platinblech mit Quecksilber überzogen ist (0·5 Amp. fünf Minuten lang), worauf wieder sorgfältig ausgewaschen wird.

Auf die Quecksilberelektrode wird der Merkurosulfatbrei gebracht, in beide Schenkel dann ein Gemenge von Zinksulfatkrystallen mit gesättigter Zinksulfatlösung und schliesslich letztere, bis das Gefäss fast gefüllt ist. Der Stopfen wird trocken eingesetzt und durch eine am oberen Rande angebrachte alkoholische Schellacklösung gedichtet. *W. O.*

---

9. Das Minimumproblem in der Lehre von der Symmetrie (Schriften der Kaiserl. Russischen mineralogischen Ges. (2) **30**, 41—71. 1893. Russisch). Der Verf. fasst die Ergebnisse seiner interessanten Untersuchungen folgendermassen zusammen.

Nach einem Hinweis auf die besondere Wichtigkeit des fraglichen Problems für die verschiedenen Gebiete der Wissenschaft wendet sich der Verf. der Krystallographie zu. Diese lehrt uns eine ungeheure Menge natürlicher Krystalle kennen und zeigt uns, dass die symmetrischen Formen die häufigsten sind. Um

diese Thatsache mit unseren Kenntnissen über mathematische Wahrscheinlichkeit in Einklang zu bringen, müssen wir notwendig annehmen, dass die Krystalle im Augenblick der Bildung eine Tendenz besitzen, sich durch Flächen minimalster Ausdehnung zu begrenzen.

Der Verf. sieht in dieser Tendenz ein Resultat des Prinzipes der kleinsten Wirkung, nach welchem alle Materie im Bildungsmoment die kleinste Oberfläche anzunehmen strebt.

Die Untersuchungen des Verf. haben den Zweck festzustellen, dass die Bildung möglichst symmetrischer Körper nur eine Folge des Prinzipes der kleinsten Oberfläche ist.

Unter den bewiesenen Theoremen sind folgende beiden die allgemeinsten und wichtigsten.

1. Von allen geometrischen Körpern, welche zu einer digonalen (ditrigonalen ditetragonalen u. s. w.) Pyramide im Verhältnis der Affinität (nach Möbius) stehen, und deren Volume und Höhen in Bezug auf die Basis die gleichen sind, sind die Pyramiden die, welchen die kleinste Oberfläche zukommt.

2. Von allen geometrischen Körpern, welche einem Tetartoëder affin sind, und deren Volume dem des gegebenen Körpers gleich sind, kommt diesem die kleinste Oberfläche zu.

Diese beiden Theoreme gestatten, das Prinzip der kleinsten Oberfläche auf alle möglichen symmetrischen Formen anzuwenden.

Für die beiden regulären Systeme (das kubische und das dodekaëdro-ikosaëdrische) ist die Anwendung dieses Prinzipes absolut, während sie für die unendliche Reihe aller anderen Systeme durch eine spezielle Bedingung, die angegeben wird, eingeschränkt ist. *W. O.*

---

10. Die Benzinbrände in den chemischen Wäschereien von Dr. M. M. Richter (Berlin, R. Oppenheim 55 S. 1893). Der scheinbar der physikalischen Chemie ganz fernliegende Gegenstand hat dadurch ein bestimmtes Interesse auch für den Leserkreis der Zeitschrift, dass der Verf. in überzeugender Weise die rätselhafte Entstehung von Bränden bei der Reinigung von Kleidern u. dergl. durch Ausziehen mit leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen auf die Entstehung elektrischer Ladungen bei der fraglichen Arbeit, insbesondere beim Spülen der Gegenstände in Benzin, und die Entzündung der brennbaren Dämpfe durch elektrische Funken zurückführt. *W. O.*

Die **65. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte** findet in

Nürnberg

vom 11. bis zum 15. September 1893 statt.

Das chemische Potential der Metalle.

Von

Wilder D. Bancroft.

1. Abhandlung.

Vor etwa zwei Jahren veröffentlichten die Herren Oberbeck und Edler[1]) die Resultate ihrer Untersuchungen über Ketten, bestehend aus zwei Metallen in einer Salzlösung. Als Anode wurden flüssige Amalgame von *Zn*, *Cd*, *Sn*, *Pb* und *Bi* untersucht, während *Hg* immer die Kathode bildete. Die Ergebnisse waren folgende: Die elektromotorische Kraft solcher Ketten ist eine Funktion der Elektrodenmetalle und des negativen Ions der Salzlösung, und ist unabhängig von der Natur des positiven Ions, so lange dies nicht dasselbe ist wie die Anode. Der Wert der elektromotorischen Kraft fällt innerhalb der Versuchsfehler mit der der konstanten, umkehrbaren Ketten des Daniellschen Typus zusammen.

Diese Schlüsse sind später durch die Versuche von Paschen[2]) und Gore[3]) bestätigt worden, mit Ausnahme desjenigen, dass die elektromotorische Kraft kleiner ist, wenn die Kette reversibel in Bezug auf der Anode ist. Die Beobachtungen lassen weitere Schlüsse zu, welche die Verfasser nicht gezogen haben. Haben wir gute Ketten $M_1.RX.M_3$ und $M_2.RX.M_3$, wo M_1, M_2, M_3 die Elektroden und RX eine Lösung des Salzes RX bedeuten, dann stellt der Unterschied der beiden elektromotorischen Kräfte den Wert eines Elementes von der Anordnung $M_1.RX.M_3.RX.M_2$ dar. Nach dem Poggendorffschen Gesetz ist dies gleich der Kette $M_1.RX.M_2$. Wir können also aus den Zahlen von Oberbeck und Edler die Werte für die Kombinationen von *Zn*, *Cd*, *Sn*, *Pb* und *Bi* untereinander in verschiedenen Salzlösungen berechnen. Dies habe ich gemacht und ich führe einige dieser Werte in der Tabelle 1 auf. Die elektromotorischen Kräfte sind, wie überall in dieser Abhandlung, in Volts gegeben. Die erste Spalte giebt die Elektroden an, und zwar ist das linksstehende Metall immer die Anode. Die Kon-

[1]) Wied. Ann. **42**, 209. 1891.
[2]) Wied. Ann. **43**, 568. 1891.
[3]) Phil. Mag. (5) **33**, 28. 1892.

zentrationen der verschiedenen Lösungen sind miteinander nicht vergleichbar und wurden fortgelassen. Es bleibt noch zu bemerken, dass ich den in der Originalabhandlung von Oberbeck und Edler gegebenen Wert für *Pb.Hg* in *NaJ* um 0·25 Volt und denjenigen für *Bi.Hg* in *NaCl* um 0·75 Volt willkürlich erhöht habe. Es ist ganz sicher, dass diese zwei Werte durch sekundäre Störungen beeinflusst worden sind, und ohne diese Korrektion anzubringen sind sie mit den anderen Zahlen nicht vergleichbar.

Tabelle I.

Elektroden	*KCl*	*NaCl*	*KBr*	*NaBr*	*KJ*	*NaJ*
Zn.Cd	0·374	0·365	0·369	0·352	0·374	0·367
Zn.Pb	0·564	0·558	0·548	0·534	0·559	0·557
Zn.Bi	0·797	0·789	0·782	0·767	0·781	0·789
Cd.Pb	0·190	0·193	0·179	0·182	0·185	0·190
Cd.Bi	0·423	0·424	0·413	0·415	0·407	0·422
Pb.Bi	0·233	0·231	0·234	0·233	0·222	0·232

Das Resultat ist auffallend. Der Einfluss des negativen Ions verschwindet, und wenn wir nur diese Tabelle vor den Augen hätten, müssten wir schliessen, dass die elektromotorische Kraft der Kette $M_1 R X M_2$ nur von der Natur der Elektrodenmetalle abhängt. Die Beobachtungen, aus welchen diese Zahlen berechnet wurden, zeigten aber, dass, wenn $M_2 = Hg$ ist, das negative Ion eine wichtige Rolle spielt. Es ist offenbar, dass die Metalle in zwei Klassen zu teilen sind, je nachdem das negative Ion einen Einfluss ausübt oder nicht. Aus den Zahlen von Oberbeck und Edler geht hervor, dass Zink und Kadmium zum Beispiel denselben Wert in allen Lösungen von Halogenen geben; für Lösungen von Sulfaten und Nitraten ist dies nicht mehr der Fall. Es fragt sich, ob dieser Unterschied den Beobachtungsfehlern zuzuschreiben sei, oder ob wir es mit einer besonderen Eigenschaft der Halogene zu thun haben. Etwas entscheidendes aus den älteren Versuchen über diesen Gegenstand lässt sich nicht finden. In der neuesten Zeit hat Gore[1]) eine ganze Anzahl Messungen gemacht, aber seine Zahlen sind leider so ungenau, dass keine Schlüsse daraus zu ziehen sind. Die Resultate Paschens[2]) mit der Stahlelektrode deuten auf dieselben Regelmässigkeiten hin, die in der Tabelle I so klar ins Licht treten, doch schwanken seine einzelnen Bestimmungen um soviel, dass es wirklich Mut verlangt, diese als eine Bestätigung der Oberbeckschen Zahlen anzusehen. Es schien mir nötig eigene Messungen anzustellen,

[1]) Phil. Mag. (5) **33**, 28. 1892. [2]) Wied. Ann. **43**, 568. 1891.

um folgende Punkte aufzuklären. Verschwindet der Einfluss des negativen Ions in gewissen Fällen? Ist diese Einflusslosigkeit nur den Halogenen eigentümlich? Was ist der Einfluss der Konzentration? Darf man diese Ketten als einen Grenzfall der konstanten umkehrbaren Ketten von dem Daniellschen Typus ansehen?

Im verflossenen Winter hatte ich keine Gelegenheit diese Experimente auszuführen, und die Versuche, über welche ich hier berichte, sind alle im chemischen Laboratorium zu Amsterdam gemacht worden. Ich möchte dem Herrn Prof. van't Hoff meinen besten Dank aussprechen für die Liebenswürdigkeit, mit welcher er sein Laboratorium und alles, was ich brauchte, zur Verfügung stellte und mich auf alle mögliche Weise unterstützte.

In dieser Abhandlung teile ich bloss die experimentellen Ergebnisse meiner Untersuchungen mit. In der nächsten werde ich die theoretische Seite behandeln. Die Metalle wurden mir aus der Sammlung des hiesigen Laboratoriums überreicht. Sie wurden keiner weiteren Reinigung unterzogen — dazu reichte die Zeit, die ich zur Verwendung hatte, nicht aus. Deswegen kann der absolute Wert der von mir gefundenen Zahlen immer etwas fehlerhaft sein, doch ändert dies nichts an den Gesetzmässigkeiten, und darauf kam es hier allein an.

Das Quecksilber habe ich selbst gereinigt, doch ist es mir nicht gelungen, die Oberfläche auf lange Zeit vollkommen glänzend zu halten. Die Salzlösungen wurden auf die Weise bereitet, dass ich die für die konzentrierte Lösung nötige Salzmenge genau auswog und die anderen Lösungen durch Verdünnung auf bestimmtes Volum herstellte. Die Messungen wurden mit dem kleinen Lippmannschen Kapillarelektrometer ausgeführt. Als Normalelement bediente ich mich eines Latimer Clark-Elementes, dessen Wert von Herrn Barendrecht zu 1·426 Volt nur einige Tage vor meiner Ankunft in Amsterdam bestimmt wurde. Ich habe es von Zeit zu Zeit mit einem Gouy-Element verglichen und keine Änderung gefunden, die mehr als ein Millivolt betrug. Als Arbeitselement hatte ich auch ein Leclanché-Element von ungefähr derselben elektromotorischen Kraft, wie das Clark-Element. Die Schwankungen bei diesem waren sehr bedeutend, etwa 3 %. Die Messungen gegen Quecksilber wurden in einem kleinen Probierröhrchen mit eingeblasenem Platindraht ausgeführt; die anderen in einem *M*-Rohr oder in einem gewöhnlichen Bechergläschen. Die Metalle mit Ausnahme von Platin wurden in der Form von Stäben oder dickem Draht angewendet. Ich habe dieselben zuerst mittels Sandpapier geputzt, aber dies erwies sich als unvorteilhaft, da die Oberfläche auf diese Weise in einen ge-

härteten Zustand gebracht wird, wobei übereinstimmende Zahlen fast unmöglich zu erhalten sind. Ich habe es deswegen vorgezogen, die alte Oberfläche mit einem scharfen Messer wegzuschneiden und die Metalle dann mit einem leinenen Tuche abzuwischen. Man läuft die Gefahr, dass Stückchen Stahl auf die Elektrode kommen können, aber dieselben werden in den meisten Fällen nicht festsitzen und können durch das Abwischen entfernt werden. Allerdings wird die Oberflächenspannung der Elektrode häufig eine andere werden, wenn man ein Stück von dem betreffenden Metall wegschneidet. Die Erfahrung lehrt, dass die auf diese Weise hervorgerufene Veränderung ziemlich schnell vorübergeht, während beim Abreiben dies weniger der Fall ist. Zur Erhaltung genauer Zahlen müssen die Elektroden erschütterungsfrei sein. Bei einigen Versuchen macht eine Bewegung oder eine Umrührung der Elektroden nicht viel aus; aber bei den meisten ändert sich die elektromotorische Kraft plötzlich sehr stark auch bei den allerkleinsten Störungen. Man findet, dass beim Stehen die elektromotorische Kraft der meisten Ketten mehr oder weniger schnell bis zu einem gewissen Maximum zunimmt, wo sie konstant bleibt. Es ist dies Maximum, welches ich in die Tabellen gegeben habe, weil es bei verschiedenen Versuchen immer gleich ausfällt, während der erst beobachtete Wert ein sehr unregelmässiger ist. Nur in zwei Fällen habe ich anders verfahren. Bei Magnesium kann man beliebige Werte bekommen, je nach der Art der Messung. Gleich nach dem Eintauchen entspricht der Wert *Mg-Zn* etwa 0·56 Volts. Lässt man es in der Flüssigkeit stehen, mit mässigem Umrühren, so bekommt man einen Wert von annähernd 0·713 Volts, und bei kräftigem Umrühren steigt der Wert bis 0·76 Volts und noch höher. In den letzten beiden Fällen findet eine stürmische Entwickelung von Wasserstoff statt. Ich habe den ersten Wert als den wahrscheinlichsten angesehen und betrachte die Zahl als vielleicht noch immer zu hoch. In der Litteratur findet man Angaben für *Mg-Zn*, die zwischen 0·53 und 0·80 Volts liegen. Die Ursache dieser Abweichung ist, wie eben gesagt, in den verschiedenen Umständen der Messung zu suchen. Bei Blei sind die Verhältnisse etwas andere. Man beobachtet einen gewissen Wert, welcher ziemlich lange konstant bleibt, um nachher langsam bis auf ein nicht untersuchtes Maximum zu steigen. Da dieser erste „stationäre" Wert leicht zu treffen war, habe ich denselben gemessen, weil er offenbar einem ganz bestimmten Zustand entsprach und sich deswegen zu Vergleichszwecken eben so gut eignete, wie der höchste erreichbare Wert. Der Fehler bei den von mir gemachten Bestimmungen wird in den meisten Fällen wahrscheinlich $\pm$ 0·01 Volts

kaum übersteigen und hat auf die allgemeinen Beziehungen keinen Einfluss.

Ich gehe zu den experimentellen Resultaten über. Die Konzentrationen sind, wie aufgeführt, in Grammmolekeln per Liter gegeben. Die einzelnen Zahlen sind Mittelwerte aus fünf bis zwanzig übereinstimmenden Werten. In Tabelle II befinden sich Messungen über den Einfluss der Konzentration, in Tabelle III über den Einfluss des negativen Ions auf die Metalle *Mg*, *Zn*, *Sn*, *Pb*, *Bi*. Die Messungen *Zn-Bi* und *Cd-Bi* zeigten einen eigentümlichen Verlauf. Die elektromotorische Kraft *Cd-Bi* war am Anfang etwa 0.315 Volt. Diese Potentialdifferenz nahm mit der Zeit langsam zu bis auf den in der Tabelle aufgeführten Wert, und zwar auf sehr regelmässige Weise. Von allen Fällen, die ich untersucht habe, ist es nur bei *Zn-Bi* und *Cd-Bi*, dass irgendwelcher gesetzmässige Zusammenhang zwischen der Änderung der elektromotorischen Kraft und der Zeit vorzuliegen scheint. Ich wollte auch Aluminium untersuchen, aber das reinste Neuhausener Aluminium enthält chemisch nachweisbare Spuren Eisen und verhält sich fast wie Eisen. In Tabelle IV teile ich die Messungen von *Zn*, *Cd* und *Pt* gegen Quecksilber mit und auch die Bestimmungen von *Cd-Pt* in einigen Lösungen. Die Zahlen in dieser Tabelle sind nicht sehr genau, mit Ausnahme derjenigen, die gegen Quecksilber in einer Halogenlösung gemacht wurden. Während die Messungen gegen *SHg* in *KCl-*, *KBr-* oder *KT*-Lösungen leicht zu machen sind, treten bei den anderen Salzlösungen solche bedeutende und scheinbar irrationelle Schwankungen auf, dass ich es kaum zu behaupten wage, dass Fehler von $\pm 0{\cdot}1$ Volt nicht vorhanden sind, trotzdem ich mir viel Mühe gegeben habe, die richtigen Werte ausfindig zu machen. Die beiden Punkte, die von Interesse waren, können dagegen als festgestellt angesehen werden; nämlich, die Konzentration hat keinen Einfluss und bei den Kombinationen *Zn-Pt*, *Cd-Pt* u. s. w. verschwindet der Einfluss des negativen Ions nicht. In Tabelle V befindet sich eine vollständige Reihe Beobachtungen über den Einfluss der Konzentration. Ich habe mit einigen anderen Lösungen ähnliche Versuche gemacht. Da sie dasselbe Resultat ergeben haben, teile ich sie, um Raum zu sparen, ausführlich nicht mit. Wenn man Platin in einer Halogenlösung hat, so übt die Konzentration der betreffenden Lösung wie auch die Natur derselben einen grossen Einfluss auf die elektromotorische Kraft aus. In Tabelle VI stehen die Ergebnisse für verschiedene Chlorbaryumlösungen. Die unter der Rubrik „ber." stehenden Zahlen sind nach der Formel $E_1 - E_2 = {}^1/_2\, RT \log \frac{C_1}{C_2}$ mit Berück-

sichtigung der Dissociation berechnet. Der Wert für die $^1/_{100}$-normale Lösung ist als Basis der Rechnung genommen; R ist gleich z und T gleich 290. In Tabelle VII gebe ich die Zahlen für Lösungen von *KCl*, *KBr* und *KJ*. Die Änderung der elektromotorischen Kraft mit der Konzentration ist nach der Formel $E_1 - E_2 = {}^2/_3 RT \log \frac{C_1}{C_2}$, ebenfalls unter Benutzung der Werte für $^1/_{100}$-normal als Basis der Rechnung. Ich habe zwei Reihen Bestimmungen für *Hg.KCl.Pt* aufgeführt. Bei der ersten Versuchsreihe habe ich nur die kleineren Werte gefunden. Bei anderen Lösungen habe ich vorwiegend die Werte der ersten Spalte gefunden, doch kamen auf gewissen Lagen die anderen Werte hervor. Da ich die Ursache dieser plötzlichen Änderung von 0·026 Volt nicht ausfindig machte, gebe ich die beiden Reihen, obgleich ich die höheren Werte für die wahrscheinlichsten halte.

Tabelle II.

Elektroden	Konzentr.	*KCl*	*KBr*	K_2SO_4
Mg.Zn	$^1/_{10}$	0·562	0·561	0·562
Mg.Zn	$^1/_{100}$	0·561	0·561	0·562
Mg.Zn	$^1/_{1000}$	0·561	0·564	0·563
Zn.Cd	$^1/_{10}$	0·332	0·333	0·334
Zn.Cd	$^1/_{100}$	0·334	0·333	0·335
Zn.Cd	$^1/_{1000}$	0·334	0·332	0·333
Zn.Sn	$^1/_{10}$	0·655	0·654	0·655
Zn.Sn	$^1/_{100}$	0·656	0·654	0·655

Tabelle III.

Elektroden	*KCl*	*KBr*	*KJ*	K_2SO_4	KNO_3	*K*-Acetat	K_2CO_3	Oxalsaure Konzentr.
Mg.Zn	0·562	0·561	0·563	0·562	0·562	0·563	0·565	0·562
Mg.Cd	0·895	0·894	0·893	0·897	0·895	0·896	0·897	0·894
Zn.Cd	0·333	0·333	0·331	0·334	0·332	0·332	0·334	0·331
Zn.Sn	0·655	0·654	0·652	0·655	0·655	0·656	0·654	0·657
Cd.Sn	0·326	0·327	0·323	0·323	0·325	0·325	0·323	
Zn.Pb	0·526	0·528		0·527	0·526			
Cd.Pb	0·195	0·194		0·194	0·193			
Zn.Bi	0·829	0·829		0·832				
Cd.Bi	0·496	0·497		0·497				

Tabelle IV.

Elektroden	*KCl*	*KBr*	*KJ*	K_2SO_4	KNO_3	*K*-Acetat	K_2CO_3	Oxals. Konzentr.
Zn Hg	1·151	0·991	0·847	1·302	1·200	1·228	0·995	1·301
Cd.Hg	0·818	0·659	0·515	0·969	0·867	0·898	0·664	0·967
Differenz	0·333	0·332	0·332	0·333	0·333	0·330	0·331	0·334
Hg.Pt				0·106	0·092	0·063	0·079	0·095
CdHg + Hg Pt				1·075	0·959	0·961	0·743	1·062
Cd Pt				1·076	0·963	0·959	0·741	1·067

Tabelle V.

Cd.KCl.Hg		
$^1/_{1000}$	$^1/_{100}$	$^1/_{10}$
0·814	0·818	0·822
0·818	0·817	0·817
0·821	0·817	0·818
0·832	0·816	0·817
0·813	9·804	0·822
0·822	0·821	0·817
0·817	0·817	0·821
0·817	0·818	0·822
0·816	0·820	0·822
0·817	0·818	0·817
0·817	0·817	0·818
0·817	0·820	0·819
0·818	0·817	
0·818	0·817	
Mittelwerte:		
0·818	0·817	0·819

Tabelle VI.

Konzentr.	*Hg.*	*Pt*
	$BaCl_2$	
	gef.	ber.
$^1/_{2000}$	0·158	0·158
$^1/_{1000}$	0·164	0·166
$^1/_{200}$	0·186	0·186
$^1/_{100}$	0·193	0·194
$^1/_{20}$	0·212	0·213
$^1/_{10}$	0·220	0·221

Tabelle VII.

Konz.	*Hg*	*Pt*	*Hg*	*Pt*	*Hg*	*Pt*	*Cd*	*Pt*	*Hg*	*Pt*
	KCl		*KBr*		*KJ*		*KBr*		*KCl*	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
$^1/_{1000}$	0·152	0·152	0·233	0·233	0·388	0·387	0·893	0·892	0·127	0·127
$^1/_{500}$	0·164	0·164	0·245	0·245	0·400	0·399	0·905	0·904	0·138	0·139
$^1/_{100}$	0·190	0·190	0·271	0·271	0·425	0·425	0·930	0·930	0·165	0·165
$^1/_{50}$	0·201	0·201	0·283	0·282	0·436	0·436	0·943	0·941	0·179	0·176
$^1/_{10}$	0·227	0·227	0·308	0·308	0·463	0·462	0·967	0·967	0·201	0·202
$^1/_{5}$	0·238	0·237	0·319	0·319	0·473	0·473	0·977	0·978	0·211	0·213

Der erste Blick, den wir über diese Tabellen werfen, zeigt die grosse Regelmässigkeit der Erscheinungen. Bei den Kombinationen, wo nur *Mg*, *Zn*, *Cd*, *Br*, *Pb* und *Bi* in Betracht kommen, ist kein Einfluss des negativen Ions zu finden; auch bei Verdünnungen von 10 bis 1000 Litern bleibt die elektromotorische Kraft dieselbe. Die Wirkung des negativen Ions ist bei den Ketten, wo *Hg* den einen Pol bildet, stark ausgeprägt, aber von einem Einfluss der Konzentration ist keine Spur zu sehen. Dies tritt erst bei der Anwendung von Platin hervor, und nur dann bei den Lösungen der Halogene. Dieses anomale Verhalten des Platins ist ohne Zweifel nach dem Vorgang von Ostwald[1]) zurückzuführen auf eine Tendenz in Chlor- resp. Brom- oder Jodplatinate überzugehen, wo das Platin nicht mehr als Ion vorhanden ist. Inte-

[1]) Lehrb. der allgem. Chem. (2. Aufl.) II, 897.

ressant ist es zu bemerken, dass etwas ähnliches bei Quecksilber nicht stattfindet, obgleich hier eine Tendenz zu einer partiellen Bildung von komplexen Salzen existiert. Ob die grössere Genauigkeit, die man bei den Messungen gegen Quecksilber in Lösungen von Halogenen findet, in Zusammenhang steht mit der Existenzfähigkeit von komplexen Salzen in diesen Fällen, muss dahingestellt bleiben. Die Versuche, welche ich mit der Kette $Cd.CdCl_2.Hg$ anstellte, ergab mir 0·815, 0·821, 0·814 V., Mittelwert 0·817 Volt, oder dieselbe Zahl, welche ich für KCl gefunden hatte.

Es bleibt noch die Frage, inwieweit die elektromotorischen Kräfte der Ketten des Typus $M_1.RX.M_2$ identisch sind mit denjenigen der Ketten der Typus $M_1.M_1X.M_2X.M_2$. Nachstehende Tabelle giebt eine Antwort, wenn auch keine sehr befriedigende. In der ersten Spalte stehen die Werte von Wright und Thompson[1]) für umkehrbare Ketten; in der zweiten die Zahlen von Oberbeck und Edler für inkonstante Ketten; in der dritten die Messungen von Braun[2]) wiederum für umkehrbare Ketten; und in der vierten meine eigenen Resultate. Die in dieser Kolumne aufgeführten Werte, die mit einem Sternchen bezeichnet sind, stellen nicht direkt beobachtete Zahlen dar, sondern den Mittelwert aus den Messungen bei anderen Lösungen.

Tabelle VIII.

	Lösungen	*W.* u. *T.*	*O.* u. *E.*	*Braun*	*W. D. B.*
Zn.Cd	Sulfate	0·360	0·430	0·33—0·37	0·334
Zn.Cd	Nitrate	0·352	0·446	0·27—0·37	0·332
Zn.Cd	Chloride	0·330	0·369	0·334	0·333
Zn.Cd	Bromide	0·315	0·361	0·256	0·333
Zn.Cd	Jodide	0·322	0·370	0·262	0·331
Zn.Cd	Acetate			0·336	0·332
Zn.Pb	Nitrate	0·585	0·589	0·44	0·526
Zn.Pb	Chloride	0·591	0·561		0·526
Zn.Pb	Bromide	0·571	0·541		0·528
Zn.Pb	Acetate	0·607		0·54—0·58	0·527*
Mg.Zn	Sulfate	0·725		0·57—0·63	0·562
Mg.Zn	Nitrate	0·530		0·58—0·60	0·562
Mg.Zn	Chloride	0·701		0·60—0·63	0·562
Mg.Zn	Acetate			0·56—0·83	0·563
Cd.Pb	Nitrate		0·243	0·18—0·22	0·193
Cd.Pb	Chloride	0·260	0·192		0·195
Cd.Pb	Bromide	0·256	0·181		0·194
Cd.Pb	Acetate			0·240	0·194*

Wie man sieht, weichen die Zahlen ziemlich stark voneinander ab, doch glaube ich, dass man berechtigt ist anzunehmen, dass die beiden

[1]) Phil. Mag. (5) **19**, 1. 1885. [2]) Wied. Ann. **16**, 575. 1882.

Arten Ketten denselben Wert liefern, und dass alle Abweichungen den Beobachtungsfehlern zuzuschreiben sind. Es versteht sich, dass diese Gleichheit nur gilt, wenn die beiden Lösungen der umkehrbaren Ketten als gleich konzentriert und gleich dissociiert genommen werden.

Es lassen sich die Ergebnisse dieser Abhandlung folgenderweise empirisch ausdrücken: In den von mir untersuchten Fällen ist die elektromotorische Kraft von der Konzentration unabhängig, wenn die Ionen der Elektroden als solche in der Lösung existenzfähig sind.

Die elektromotorische Kraft ist nur von dem negativen Ion der Salzlösung abhängig, wenn *Hg* oder *Pt* die eine Elektrode bildet.

Die elektromotorische Kraft ändert sich nicht, wenn die Kette umkehrbar in Bezug auf die Anode wird. Wenn Platin in eine Lösung von einem Halogensalze eintaucht, ändert sich die elektromotorische Kraft mit der Konzentration nach der Formel $dE = {}^1/_2 RTd \log C$, wenn das Salz in drei Ionen zerfällt, nach der Formel $dE = {}^2/_3 RTd \log C$, wenn es in zwei Ionen zerfällt.

Amsterdam, Juni 1893.

Über die elektromotorischen Kräfte unlöslicher und komplexer Salze.

Von

K. Zengelis.

Besitzt eine Kette Elektroden, die in den mit ihnen in Berührung stehenden Elektrolyten als Kationen vorhanden sind, so ist sie eine umkehrbare Kette. Sind die die Rolle der Elektrolyten spielenden Salze leichtlöslich in Wasser, dann werden die in Bewegung gesetzten Elektrizitätsmengen durch die Kationen bewegt, wohingegen diese Bewegung durch die Anionen vermittelt wird, wenn die Salze, wie man sich im Falle einer sich der Bestimmung praktisch entziehenden Löslichkeit auszudrücken pflegt, unlöslich sind. Man nennt solche Elektroden Elektroden mit beweglichem Kation resp. Anion. Die elektromotorische Kraft einer Elektrode mit beweglichem Anion, so gut wie Kation, lässt sich, wie Nernst[1]) nachgewiesen hat, aus dem Lösungsdruck des Metalls und dem osmotischen Drucke des Trägers der Elektrizitätsmenge berechnen und durch die folgende einfache Formel darstellen:

$$\pi = \frac{0{\cdot}0002}{n} T \log \cdot \frac{P}{p},$$

in der P den Lösungsdruck des Metalls, p den osmotischen Druck der Metallionen, T die absolute Temperatur und n ihre Wertigkeit bedeuten. Wird das schwerlösliche Salz der grösseren Leitfähigkeit halber nicht in reinem Wasser, sondern in einer Salzlösung mit dem gleichen Anion gelöst, so erleidet die obige Formel durch die eintretende Änderung des osmotischen Druckes, wie Prof. Ostwald gezeigt hat[2]), eine Veränderung. Wenn eine Kette Elektroden mit beweglichem Anion enthält, so ergeben sich, wegen der geringen Konzentration der Metallionen, sehr grosse Abweichungen von dem normalen Werte der elektromotorischen Kraft der Kette.

Wie Prof. Ostwald[3]) gezeigt hat, ist die elektromotorische Kraft

---

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 149. 1889.

[2]) Ostwald, Lehrb. der allgem. Chem. (2. Aufl.) II, 1, 879.

[3]) Diese Zeitschr. (4) **11**, 503. 1893.

einer Voltaschen Kette aus zwei verschiedenen Metallen, die mit zwei verschiedenen Salzlösungen in Berührung stehen, gleich der Summe der Potentialdifferenzen der Metalle gegen die Lösungen und der Metalle und der Lösungen gegeneinander. Der Potentialunterschied zwischen den Metallen ist entweder gleich null, oder er beläuft sich bei einigen derselben auf einige Millivolts. Einen gleich geringen Wert erreicht der Potentialunterschied zwischen den zwei Flüssigkeiten bei Anwendung äquimolekularer Lösungen. Demgemäss setzt sich die elektromotorische Kraft einer solchen Kette allein aus den summierten Potentialunterschieden zwischen den zwei Elektroden und den zwei Lösungen π_1 und π_2 zusammen. Sie ist gleich

$$a_1 \log \frac{P_1}{p_1} + a_2 \log \frac{p_2}{P_2},$$

wo P_1 und P_2 die Lösungsdrucke der Metalle, p_1 und p_2 wiederum die osmotischen Drucke der Lösungen bedeuten; a_1 und a_2 bezeichnet kurz den Koëffizienten $\frac{0{\cdot}0002\,T}{n}$; bei gleichwertigen Metallen wird $a_1 = a_2$, und die Formel nimmt die Gestalt

$$\pi = a\left(\log \frac{P_1}{P_2} - \log \frac{p_1}{p_2}\right).$$

Ist die Konzentration (resp. der osmotische Druck) der zwei Lösungen dieselbe, so erhält die Formel den einfachen, als normal zu bezeichnenden Wert $\pi = a \log \frac{P_1}{P_2}$; ist sie verschieden, so ändert sich die elektromotorische Kraft bei einem Konzentrationsunterschiede im Verhältnisse von 1 : 100 z. B. um 0·06 Volts bei zweiwertigen Metallen, und um 0·12 Volts bei einwertigen. Dieser Unterschied wird aber viel grösser, wenn die eine der Lösungen äusserst verdünnt ist, und dieser Fall kann unter zwei Umständen eintreten:

1. Wenn eines der Salze unlöslich ist. Solche Salze sind z. B. die durch Fällungsreagentien erzeugten Niederschläge wie Chlorsilber, Jodblei u. s. w. Nach den Gesetzen der Massenwirkung findet eine solche Reaktion erst statt, wenn das Produkt aus der Konzentration des Kations und des Anions einen bestimmten Wert erreicht hat, der von der Natur des Salzes und des Lösungsmittels abhängt. Bezeichnet man mit p' die Konzentration des Anions, so wird $p \,.\, p' = c$, und sind nun p und p' gleichwertige Ionen, so wird $p = p' = \sqrt{c}$ und damit die obige Formel:

$$\pi = a\left(\log \frac{P_1}{P_2} - \frac{p_1}{\sqrt{c}}\right).$$

In dieser Formel ist $\sqrt{c}$ eine sehr kleine Zahl, wodurch das zweite Glied der Gleichung sehr gross wird und die elektromotorische Kraft sich bedeutend verringert.

Wegen ihrer sehr kleinen Leitfähigkeit wäre eine solche Elektrode unpraktisch; es ist stets zweckmässiger, das „unlösliche" Salz, anstatt in reinem Wasser, in einer Salzlösung zu lösen, in der das gleiche Anion in grosser Menge zugegen ist; wie dies z. B. bei dem Helmholtzschen Kalomelelement der Fall ist, wo sich das „unlösliche" Quecksilberchlorür in Chlorzinklösung befindet. Unter diesen Umständen kann sich die Elektrizitätsmenge, die, wie erwähnt, durch das Anion übergeführt wird, leicht mit diesem bewegen. Die Abweichung von dem Normalwerte wird hier eine noch grössere werden, insofern als sich hier die vorhandene Menge des Kations gegen früher noch verringert. Es wird so in der oben gegebenen Formel $p \cdot p_1 = c$ der Faktor p_1, d. h. die Anzahl der vorhandenen Anionen, durch die Hinzufügung des neuen Salzes viel grösser, p aber demgemäss viel kleiner, weil das Produkt beider das gleiche bleibt. Ist die Konzentration des Anions in der Salzlösung m mal grösser als zuvor, so wird die Konzentration des Kations m mal kleiner, und dies selbst dann, wenn das Salz, was sehr oft vorkommt, in dem Salze löslicher ist als in reinem Wasser. Auch in diesem Falle stellt sich das Gleichgewicht bei dem gelösten Teil des Salzes durch dasselbe Produkt dar; es sind nur wieder die zwei Faktoren durch die Hinzufügung des leitenden Salzes andere geworden. Es wurde hierzu der folgende Versuch angestellt:

In einer Kette $Hg - HgCl_2 + KCl - NaCl + AgCl - Ag$ wurde das Chlornatrium in der Kathode in wechselnden Konzentrationen hinzugegeben und jedesmal die elektromotorische Kraft der Kette gemessen. Würde die Konzentration der Silberionen in konzentrierterer Lösung eine grössere werden, dadurch, dass, wie bekannt, Chlorsilber in Kochsalzlösung viel löslicher als in Wasser ist, so musste mit Zunahme der Konzentration eine Abnahme in der elektromotorischen Kraft konstatiert werden. Der Versuch lieferte aber ein dem gerade entgegengesetztes Ergebnis, wie die folgende Tabelle klar veranschaulicht:

Konzentration:	Elektromotor. Kraft:
0·05 normal	− 0·037 Volts
0·10 „	− 0·018 „
0·25 „	+ 0·007 „
0·50 „	+ 0·021 „
1·00 „	+ 0·035 „
2·00 „	+ 0·046 „

Der Silberdraht wurde unter Eintauchen in Salzsäure elektrolytisch mit Chlorsilber überzogen. Salzsäure zersetzt sich durch den Strom in Chlor und Wasserstoff. Chlor griff das Silber unter Bildung von Chlorsilber an. Durch Vertauschen der zwei Pole entstand auf der Silberelektrode ein Chlorsilber-Schwamm.

Die Grösse der Abweichungen lässt sich leicht durch die Formel berechnen, wenn die Löslichkeit der zu untersuchenden Salze gegeben ist.

So ist z. B. die Löslichkeit des Chlorsilbers, von F. Kohlrausch und F. Rose[1]) aus dem elektrischen Leitungsvermögen berechnet, gleich 0·000 0117 bei 18°, in Formel-, resp. Molekular-Grammäquivalent, gefunden. Demgemäss wird das Produkt aus der Konzentration der Chlor- und Silberionen gleich dem Quadrat dieses Wertes:

$$Ag \times Cl = 0{\cdot}0000117^2.$$

Wenn das Wasser durch eine 0·1-n. Lösung von Chlorkalium ersetzt wird, so wird die Konzentration des Chlors = 0·1 oder richtiger 0·086, da nur dieser Teil dissociiert, in anderen Worten aktiv, von einer 0·1-n. Chlorkaliumlösung ist, und die Konzentration der Silberionen wird

$$= \frac{0{\cdot}0000117^2}{0{\cdot}086}.$$

T, die absolute Temperatur, wird bei 18° gleich circa 290 sein, resp. $a = 0{\cdot}058$, infolgedessen wird die Grösse der Abweichungen

$$0{\cdot}058 \,.\, \log \frac{0{\cdot}0000117^2}{0{\cdot}086} = 0{\cdot}53 \text{ Volt.}$$

Für Bromsilber in Bromkalium wurde in derselben Weise

$$0{\cdot}058 \,.\, \log \frac{0{\cdot}000002^2}{0{\cdot}089} = 0{\cdot}67 \text{ Volt}$$

und für Jodsilber in Jodkalium

$$0{\cdot}058 \,.\, \log \frac{0{\cdot}0000006^2}{0{\cdot}87} = 0{\cdot}73 \text{ Volt}$$

gefunden.

Die von mir gemessenen elektromotorischen Kräfte gegen $^1/_{10}$-n. Silbernitrat waren für $AgCl = 0{\cdot}46$ Volt, für $AgBr = 0{\cdot}60$ Volt und für $AgJ = 0{\cdot}83$ Volt, welche Werte von den berechneten um ca. 10% abweichen. Diese Abweichung ist gewiss auf die zufällige Temperatur der Messungen, die Zufügung einiger Tropfen $AgNO_3$, wodurch die Konzentration des löslichen Salzes geändert wurde, und die Schwierig-

[1]) Die Löslichkeit einiger schwerlöslicher Salze etc. Sitzungsber. der königl. preuss. Akad. d. Wiss. **26**, Sitz. vom 1. Juni 1893. — Diese Zeitschr. **12**, 234.

keit, mit welcher die Bestimmung der Löslichkeit dieser „unlöslichen" Salze verbunden ist, zurückzuführen.

2. Wenn das Salz eine komplexe Verbindung des Metalles ist. In einer solchen existiert das Metall nicht mehr als Ion, sondern es ist mit dem Anion verbunden. Ein äusserst kleiner Teil dieser Verbindung dissociiert sich weiter, und in diesem dissociierten Teile existiert das Metall als Ion. — Steht z. B. eine Elektrode mit einer Natriumthiosulfatlösung in Berührung, welcher einige Tropfen Silbernitrat zugesetzt sind, so beobachtet man eine beträchtliche Verringerung der elektromotorischen Kraft, so zwar, dass diese noch unter die von einer wässerigen Chlorsilberlösung entwickelten heruntergeht. Diese Erscheinung legt den Schluss nahe, dass in der $Na_2S_2O_3$ noch weniger Silberionen vorhanden sind als in einer wässrigen $AgCl$-Lösung. In der That würde, wenn die Konzentration der Chlorsilberionen keine grössere würde, sich nach den Regeln des Gleichgewichts Chlorsilber in Natriumthiosulfat nicht lösen können. Es ist daher die von den $Ag_2S_2O_3$-Ionen zuerst abgespaltene Menge der Silberionen eine noch kleinere, als die Menge der Silberionen in der Chlorsilberlösung. Dagegen wird die Konzentration der Silberionen eine grössere in einer Jodsilberlösung, weil dies letztere Salz in Natriumthiosulfat unlöslich bleibt. Eine wässrige Lösung von AgJ müsste dementsprechend eine grössere Abweichung als $Na_2S_2O_3$ zeigen, und dies wurde denn auch von Prof. Ostwald, der alle diese Erscheinungen untersucht und erklärt hat, experimentell bestätigt [1]).

Aus dem Voraufgehenden dürfte sich ein allgemeiner Satz wie folgt ableiten lassen:

Die unlöslichen und die komplexen Salze zeigen wegen der geringeren Konzentration ihrer Metallionen beträchtliche Abweichungen von dem berechneten Normalwerte ihrer elektromotorischen Kraft, und zwar um so grössere, je unlöslicher das Salz ist. Die in der komplexen Verbindung löslichen Salze zeigen kleinere, die in ihr unlöslichen grössere Abweichung, als die komplexe Verbindung selbst.

Dieser Satz ist für die Silbersalze von Prof. Ostwald grösstenteils bewiesen worden.

Um nun die Gültigkeit dieser Regel auch für andere Metalle zu prüfen, habe ich meine Versuche auf eine Reihe Metalle ausgedehnt, die unlösliche und komplexe Salze bilden. Solche Messungen der elektromotorischen Kraft verschiedener Metalle in unlöslichen Salzen sind schon früher vorgenommen worden; darunter sind besonders die von A. Wright

[1]) Lehrb. der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 1, 873—883.

und Thompson[1]) und von F. Braun[2]) ausgeführten zu erwähnen. Es wurden aber diese Messungen ohne Rücksichtnahme auf die Abnormität, die sich aus der ungemein kleinen Konzentration der Ionen ergeben müsste, angestellt, und so sind sie für die Gültigkeit der aufgestellten Regel nicht beweiskräftig. Ich habe demgemäss eine Reihe von systematischen Versuchen angestellt, bei denen Sorge getragen wurde, dass während derselben die übrigen, auf die Berechnung der elektromotorischen Kraft Einfluss habenden Faktoren möglichst konstant blieben. Diese Versuche wurden in der folgenden Anordnung vorgenommen:

In einem Glasröhrchen von ca. 4 cm Länge und 1·5 cm Durchmesser tauchte eine Elektrode in eine 0·1-n. Lösung von löslichem Salze einerseits, in einem ähnlichen Röhrchen dieselbe Elektrode andererseits in eine 0·1-n. Lösung eines löslichen Salzes, das dasselbe Anion wie das zu untersuchende unlösliche Salz, der Unfällbarkeit halber mit Alkalimetall kombiniert, enthielt. Die Einführung des unlöslichen Salzes geschah auf zweierlei Weise. Es wurde entweder von dem betreffenden Salze eine kleine Quantität direkt zugesetzt, oder es wurden einige Tropfen eines Reagens zugesetzt, das die gewünschte Verbindung ergab. Um die gegenseitige Ausfällung zu verhindern, wurde die Verbindung der zwei Lösungen nicht direkt, sondern unter Einschaltung eines dritten gleichen Röhrchens, das eine intermediäre Salzlösung von derselben Konzentration enthielt, mit Hilfe zweier dünnen baumwollenen Dochte bewirkt. Es war so z. B. für Chlorsilber die Anordnung die folgende: $Ag - AgNO_3$, Docht $- KNO_3 -$ Docht, $KCl + AgCl - Ag$. In der angegebenen Anordnung wurden die Versuche mit Silber und Kupfer ausgeführt. Die gemessene elektromotorische Kraft war in diesem Falle die Differenz zwischen der elektromotorischen Kraft des Metalls in seinen löslichen Salzen (Normalwert) und der in seinen unlöslichen Salzen; mit anderen Worten: es wurden so direkt die Abweichungen der unlöslichen Salze einerseits, der komplexen andererseits von den Normalwerten erhalten.

Bei den Versuchen mit anderen Metallen wurde die Elektrode mit dem löslichen Salze durch die von Ostwald vorgeschlagene Normal-Elektrode ersetzt. Diese besteht aus Quecksilber und Quecksilberchlorür in normaler Chlorkaliumlösung, und hat den Vorzug, dass sie unpolarisierbar, resp. völlig konstant ist. Die Kalomel-Elektrode wurde direkt mit der intermediären Salzlösung verbunden; sie besass die folgende Einrichtung:

[1]) Phil. Mag. (5) **19**, 209. 1885.
[2]) Wied. Ann. **16**, 561 (1882) und **17**, 593 (1882).

Auf den Boden eines Präparatenglases wurde etwas Quecksilber und Quecksilberchlorür gebracht und das Glas darauf mit einer Normallösung von KCl vollständig gefüllt. Zum Verschlusse diente ein doppelt durchbohrter Kautschuk-Stöpsel. Durch die eine Bohrung führte ein Glasrohr, in das einige Tropfen Quecksilber gebracht wurden; den Kontakt zwischen dem Quecksilber des Rohrs und dem des Präparatenglases vermittelte ein in das Rohr eingeschmolzener Platindraht. Durch die zweite Bohrung ging ein gebogenes Rohr, das ein Gummischlauch mit einem kleinen Glasheber verband; das Ganze ward durch Niederdrücken des Kautschukstöpsels mit Chlorkaliumlösung gefüllt. Durch Hinein- oder Herausdrehen des Stöpsels liess sich die Flüssigkeit in das intermediäre Röhrchen treiben oder daraus aussaugen.

Die Einschaltung dieser Elektrode bot einen doppelten Vorteil. Zunächst hatte man so eine ganz konstante Elektrode und konnte man indirekt den absoluten Wert der Anode aus der Formel gewinnen, indem man die elektromotorische Kraft unserer Kathode von dem Messungsresultat subtrahierte. Diese Kraft beträgt nach direkter Messung Paschens 0·56 Volt.

Die elektromotorische Kraft dieser Kette wurde nach der Kompensationsmethode gegenüber einem Leclanché-Element festgestellt. Als Widerstand konstruierte ich einen sogenannten Dekaden-Rheostat aus Manganindraht, der bekanntlich den Vorzug hat, dass er von der Temperatur wenig beeinflusst wird. Diese Einrichtung gestattete einen beliebigen Bruchteil der elektromotorischen Kraft des Leclanché-Elements zur Kompensation zu verwenden.

Die Messungen wurden mittels eines Kapillar-Elektrometers in der von Prof. Ostwald angegebenen Gestalt ausgeführt. (Die Einzelnheiten darüber siehe diese Zeitschrift **11**, 553. 1893.) Das Elektrometer ward mit sorgfältig gereinigtem Quecksilber und einer Schwefelsäurelösung von 1 : 6 beschickt; das Quecksilber machte pro 0·01 Leclanché eine Bewegung von 6—12 Skalateilen, je nach der Leitfähigkeit des eingeschalteten Elements; das Elektrometer erlaubte also die elektromotorische Kraft von 0·0005 Volt bis zu 0·002 Volt zu schätzen. Die Stärke des Leclanché-Elementes ward durch Vergleich mit einem Ein-Volt-Element festgestellt; seine elektromotorische Kraft ergab sich so als = 1·237 Volt mit Schwankungen um einige Tausendstel Volt während der Dauer meiner Versuche. Es wurden solche Ein-Volt-Elemente in kleiner Form nach dem in dieser Zeitschrift **1**, 406 (1887) angegebenen konstruiert. Sie besassen eine elektromotorische Kraft von 0·995 bis 0·999 Volts und wurden wiederholt mittelst eines Clark-Elements

gemessen, das bekanntlich eine elektromotorische Kraft von 1·438 — 0·001 $(t-15^0)$ besitzt. Das schwerlösliche, resp. das komplexe Salz befand sich stets auf seiten der Anode, und demgemäss wurden die Abnormitäten als Zunahme der elektromotorischen Kraft beobachtet.

Silber.

Als Elektrode diente ein dünner Silberdraht; in der Kathode wurde 0·1-n. Silbernitrat, als Verbindungsflüssigkeit 0·1-n. Kaliumnitrat angewandt. Gleichzeitig mit den Messungen wird die Löslichkeit der Salze in folgender Weise bestimmt. Gleiche Volumina von 0·1-n. $AgNO_3$ und den entsprechenden Salzen wurden in immer schwächerer Konzentration der letzteren in einem Reagenzgläschen zusammengebracht, bis das gebildete unlösliche Salz nicht weiter als Niederschlag sichtbar wurde.

In der folgenden Tabelle finden sich in der ersten Spalte die untersuchten Salze nach ihrer elektromotorischen Kraft geordnet; die zweite Spalte enthält die entsprechenden beobachteten elektromotorischen Kräfte, die dritte den absoluten Wert der in der Anode herrschenden elektromotorischen Kraft[1]) und die vierte die Salze nach ihrer Unlöslichkeit geordnet, die letzte die Verdünnungen in Litern auf Molekular-Gewicht, bei denen ein Niederschlag nicht mehr zu beobachten war. Die Anode wurde mittels einiger Tropfen $AgNO_3$ mit Ag-Ionen beschickt.

Tabelle I.

Salze nach elektromot. Kraft geordnet	Beobacht. elektromotorische Kräfte in Volt	Absolute elektromotorische Kraft in Volt	Salze nach Löslichkeit geordnet	Grenze der Reaktion bei Verdünnung in l
$AgNO_3 - KNO_2$	0·102	0·916	KNO_2	200
„ $- K_2Cr_2O_7$	0·173	0·845	$K_2Cr_2O_7$	400
„ $- NaHCO_3$	0·200	0·818	$NaHCO_3$	1000
„ $- K_2CrO_4$	0·290	0·728	K_2CrO_4	2500
„ $- Na_2SO_3$	0·302	0·716	Na_2SO_3	3000
„ $- Na_3PO_4$	0·341	0·677	Na_3PO_4	3000
„ $- KCl$	0·464	0·554	KCl	4000
„ $- NH_3$	0·525	0·493		
„ $- KBr$	0·603	0·415	KBr	8000
„ $- NS(NH_4)_2$	0·611	0·407		
„ $- Na_2S_2O_3$	0·657	0·361		
„ $- KJ$	0·836	0·182	KJ	12 000
„ $- KCy$	1·180	— 0·062		
„ $- K_2S$	1·342	— 0·342	K_2S	> 12 000

[1]) Dieser ergab sich aus dem Potentialunterschiede von Silber in $^1/_{10}$-n. Silbernitrat gegen die Normal-Elektrode, welcher 0·458 Volt betrug.

Die gefundenen Werte wurden öfters, besonders im Zweifelsfalle, durch einander kontrolliert. So wurde z. B. die Anordnung $KCl - KBr$ gewählt und dabei beobachtet, ob die gefundene elektromotorische Kraft gleich dem Unterschiede zwischen $AgNO_3 - KCl$ und $AgNO_3 - KBr$ d. h. = 0·106 Volt war. Die gewonnenen Werte waren grösstenteils konstant, bei einigen Salzen schwankten sie um 0·005—0·015. Merklich grössere Schwankungen zeigten das Phosphorsalz und das Kaliumsilbercyanid, und zwar wurden dabei die beobachteten elektromotorischen Kräfte mit der Zeit kleiner.

Wie die Tabelle lehrt, stimmen bei den unlöslichen Salzen die beobachteten mit den theoretischen Werten überein. Die gleiche Übereinstimmung zeigt sich bei den komplexen Verbindungen, wie bei Ammoniak, in dem KBr löslich ist, bei Rhodanammonium, in dem sich $Ag(OH)_2$ löst, bei $Na_2S_2O_3$, das das Rhodanür, nicht aber das Jodid löst, und bei KCy, das das Jodid aufzulösen vermag, während es das Sulfid ungelöst lässt. Erwähnenswert mag auch das folgende sein. Bei der Messung der Löslichkeit des $AgNO_2$ fand ich sie fast ganz gleich der des $AgCl$, obwohl $AgNO_2$ eine viel kleinere elektromotorische Kraft besitzt. Bei näherer Untersuchung ergab sich, dass auch $AgNO_2$ dieselbe elektromotorische Kraft entwickelte wie $AgCl$, wenn der Kaliumnitritlösung kein $AgNO_3$ zugesetzt wurde. Daraus ging hervor, dass das KNO_2 chlorhaltig war und erst, nachdem es durch $AgNO_3$ von allen Chlorionen befreit war, die ihm eigentümliche elektromotorische Kraft zeigte. Nach sorgfältiger Reinigung des $AgNO_2$ erwies es sich, wie wohl bekannt ist, in einem gewissen Grade löslich, und dies in viel grösserem Masse als $AgCl$. Ich setzte zu den verschiedenen Salzlösungen, wie gesagt, einige Tropfen $AgNO_3$ hinzu und beobachtete dann regelmässig eine Verringerung der elektromotorischen Kraft. Diese Verringerung wurde um so grösser, je mehr $AgNO_3$ zugesetzt war. Es fiel dies besonders bei den komplexen Salzen auf. Die Erscheinung findet aber leicht ihre Erklärung. Mit dem Zusatze von $AgNO_3$ verringert sich die Konzentration des Anions dadurch, dass es sich mit dem Metall verbindet und niederschlägt. Je mehr $AgNO_3$ man z. B. einer KCl-Lösung hinzusetzt, desto mehr $AgCl$ bildet sich, resp. desto weniger Chlorionen bleiben übrig, und dementsprechend verringert sich die elektromotorische Kraft, wie aus der Formel zu ersehen ist. Bei den komplexen Salzen sind zweierlei Vorgänge zu unterscheiden.

1. Durch Zusatz von $AgNO_3$ zu einer KCN-Lösung z. B. bildet sich ein komplexes Kaliumsilbercyanid-Salz, von dem wie erwähnt ein sehr kleiner Teil in Silberionen übergeht, deren Menge mit der Menge

des Doppelsalzes wächst. Sie wird aber um so grösser, je mehr $AgNO_3$ zugesetzt wird, resp. es wird damit auch die Konzentration der Silberionen grösser und demgemäss die elektromotorische Kraft eine kleinere.

2. Durch den Zusatz von $AgNO_3$ wird die KCN-Lösung immer ärmer an KCN, mit anderen Worten: die Bedingungen für die Bildung des Doppelsalzes werden ungünstigere.

Mit der stufenweis zunehmenden Konzentration der Silberionen des Doppelsalzes wird ein Punkt erreicht, wo die Konzentration, resp. die elektromotorische Kraft an der Grenze der Sättigung des einfachen $AgCN$ angelangt ist. Über diesen Punkt hinaus wird die Existenz des Doppelsalzes unmöglich, das einfache Salz bildet sich und fällt nieder. Gegen diese Grenze hin beschleunigte sich auch die Verringerung um ein beträchtliches. Alles dies wird durch die folgende Tabelle, wie gelegentlich der sämtlichen anderen untersuchten Salze, aus den weiterhin dafür zusammengestellten Zahlen anschaulich.

Tabelle II.

Anode		Kathode	Hinzugesetzte Menge von 1-n. $AgNO_3$			Beobachtete elektrom. Kraft in Volt
$AgNO_3$	—	KCy	1	Tropfen		1·180
„	—	„	2	„		1·164
„	—	„	3	„		1·154
„	—	„	4	„		1·150
„	—	„	5	„		1·137
„	—	„	6	„		1·132
„	—	„	7	„		1·120
„	—	„	8	„		1·105
„	—	„	9	„		1·094
„	—	„	10	„		1·086
„	—	„	12	„		1·068
„	—	„	14	„		1·028
„	—	„	16	„		0·977
„	—	„	18	„	Trübung	0·913
„	—	„	20	„	Niederschlag	0·614
„	—	„	23	„		0·517
„	—	„	28	„		0·476

Kupfer.

Als Kupfer-Elektrode diente mir in der Flamme ausgeglühtes Kupferblech, das mittels Methylalkohol reduziert und schliesslich elektrolytisch verkupfert worden war. Es wurden beide Reihen Kupfersalze, Oxydul-(Kupro-) und Oxyd-(Kupri-)Salze, untersucht. Die ersteren sind gleichzeitig die schwerlöslichsten. Diese Salze beschickte ich mit Kupro-

ionen, nicht mehr durch Zugiessen von einigen Tropfen eines löslichen Kuprosalzes, da dies oft schwierig oder unmöglich wurde, sondern indem ich stets eine kleine Menge der frisch dargestellten entsprechenden Verbindung hinzusetzte. In dieser Weise bereitete ich $CuCl$, $CuBr$, CuJ u. s. w. durch Reduzieren von $CuSO_4$ mit den entsprechenden Alkalisalzen (KCl, KBr, KJ u. s. w.) mittels schwefliger Säure. Als Verbindungssalz wurde 0·1-n. KCl-Lösung benutzt. Es wurden folgende Resultate erhalten:

Tabelle III.

Salze nach ihrer elektrom. Kraft geordnet	Beobachtete elektrom. Kraft in Volt
$CuCl$ — $NaHCO_3$	0·087
„ — KBr	0·114
„ — KOH	0·149
„ — KJ	0·291
„ — $CNSNH_4$	0·307
„ — NH_3	0·386
„ — K_2S	1·203 (?)

Obwohl es zufolge Mangels an einem allgemeinen Fällungsreagens nicht gelang, die oben geprüften Salze in eine Löslichkeitsreihe zu ordnen, kommen die Versuchsresultate den theoretischen befriedigend nahe. So zeigt das Bromür eine kleinere elektromotorische Kraft als das Jodür, und die Thatsache ist, dass man im allgemeinen die Haloïdsalze ihrer Unlöslichkeit nach durch die Reihe RCl, RBr, RJ ausdrücken kann. Ferner ist das Jodür in Rhodanammonium löslich, während das Rhodanür in Ammoniak aufgenommen werden kann. Das Sulfid aber bleibt in NH_3 ungelöst. Neben seinem Tabellenwerte steht ein Fragezeichen, weil wiederholte Versuche hier verschiedene Zahlen lieferten. Im allgemeinen war die elektromotorische Kraft dieser Oxydulsalze recht unkonstant; aufeinanderfolgende Messungen ergaben stets fallende Werte. Die Instabilität erklärt sich wahrscheinlich aus der Oxydierbarkeit dieser Salze.

Bei den Kuprisalzen wurden die folgenden elektromotorischen Kräfte und Löslichkeiten beobachtet:

Tabelle IV.

Salze nach elektromotor. Kraft geordnet	Beobacht. elektromotorische Kräfte in Volt	Absolute elektromotorische Kraft der Anode	Salze nach Löslichkeit geordnet	Verdünnung in Litern
$CuSO_4$ — $C_2O_4(NH_4)_2$	0·222	— 0·788	$C_2O_4(NH_4)_2$	50
„ — Na_2CO_3	0·234	— 0·776	Na_2CO_3	500
„ — KOH	0·268	— 0·742	KO	700
„ — K_3AsO_4	0·282	— 0·728	Na_3AsO_4	800
„ — Na_3PO_4	0·291	— 0·719	Na_3PO_4	1000
„ — K_4FeCy_6	0·322	— 0·688	K_4FeCy_6	1000
„ — K_2S	1·085	+ 0·075	K_2S	> 1000

Als Fällungsreagens wurde $CuSO_4$, als Verbindungssalz eine 0·1-n. Kaliumsulfatlösung benutzt. Die meisten Kuprisalze gaben ziemlich konstante Werte, es wurden diese gleichwohl mit der Zeit kleiner gefunden. Besonders zu erwähnen sind das Phosphat und das Karbonat. Bei dem letzteren nahm die elektromotorische Kraft im Laufe von 4—5 Stunden um 0·03—0·04 ab.

Blei.

Nach grösseren Bemühungen gelang es, reines Blei auf folgende Weise darzustellen. Eine Lösung von Bleiacetat wurde 2—3 Stunden lang mit dünnen Bleiblättern bei ca. 50° C. digeriert und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, um das Blei möglichst silber- und kupferfrei zu erhalten. Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen. Das ausgefällte Bleisulfat wurde durch Schmelzen mit Cyankalium reduziert und das so gewonnene Metall in Streifen- und Drahtform als Elektrode benutzt. Für das Studium des Bleis und der weiter abzuhandelnden Metalle verwandte ich Ketten von teilweis veränderter Einrichtung, indem als Kathode stets eine Quecksilber-Kalomel-Elektrode wie oben beschrieben diente. Die Anode enthielt wieder die zu untersuchenden Salze. Die Anode wurde stets mit einigen Tropfen Bleinitrat beschickt. Als Verbindungsflüssigkeit diente eine Normal-KCl-Lösung.

Tabelle V.

Salze nach elektromotor. Kraft geordnet	Beobacht. elektromotorische Kräfte in Volt	Absolute elektromotorische Kräfte in Volt	Salze nach Löslichkeit geordnet	Verdünnungen in Litern
$PbNO_3$ — KCl	0·546	— 0·014	KCl	
„ — $Na_2S_2O_3$	0·553	— 0·007		
„ — KBr	0·561	— 0·001	KBr	
„ — $C_4H_4O_6KH$	0·564	+ 0·004	$C_4H_4O_6KH$	200
„ — KJ	0·617	+ 0·057	KJ	4000
„ — NH_3	0·650	+ 0·090		
„ — K_4FeCy_6	0·652	+ 0·092	K_4FeCy_6	4000
„ — KCy	0·697	+ 0·137	KCy	5000
„ — Na_3PO_4	0·703	+ 0·143		8000
„ — $K_2Cr_2O_4$	0·709	+ 0·149	$K_2C_2O_4$ [1])	8000
„ — $(NH_4)CO_3$	0·714	+ 0·154		
„ — Na_2CO_3	0·739	+ 0·179	Na_2CO_3	10000
„ — K_2S	0·612—0·760	+ 0·062—0·200	K_2S	> 10000
„ — KOH	0·788	+ 0·228		

[1]) Kohlrausch und Rose haben für $PbCO_3$ durch Interpolation eine grössere Löslichkeit als bei $PbCr_2O_4$ gefunden; es kommt vielleicht dadurch, dass die obengenannten Forscher ganz reines normales Na_2CO_3, während wir das durch die Reaktion mit $Pb(NO_3)_2$ auf $NaHCO_3$ erzeugte, wobei noch basische Salze daneben

Bei den Chlor-, Brom- und Thiosulfat-Verbindungen des Bleis ist in der obigen Tabelle die Löslichkeit nicht angegeben worden, weil es sich bei ihnen um ziemlich lösliche Salze handelt. Bei den Cyan-, Cyankalium-, Phosphor- und Chromsäure-Verbindungen des Bleis liess sich während des Verdünnens der Übergang aus dem unlöslichen in den gelösten Zustand nicht scharf bestimmen. Alkali, das alle Salze mit Ausnahme des Sulfids löst, zeigt eine grössere elektromotorische Kraft.

Interessant war das Verhalten des Bleis zu Alkali und Ammoniak-Lösung, insofern der dort bei Zusatz von $PbNO_3$ entstandene Niederschlag von Bleihydrat in überschüssigem Ammoniak unlöslich, dahingegen in überschüssigem Alkali löslich ist; es stand demnach bei Anwesenheit von Alkali eine grössere elektromotorische Kraft zu erwarten, als bei Anwesenheit von Ammoniak, und eine solche wurde in der That beobachtet.

Eine noch grössere elektromotorische Kraft als bei Alkalilösung sollte das in Alkali unlösliche Sulfid entwickeln, gleichwohl ergaben wiederholte Versuche für dasselbe einen kleineren Wert. Es ist aber dieser für das Sulfid gefundene Wert nicht absolut verlässlich, weil er nicht konstant blieb, vielmehr binnen 4—5 Stunden bedeutend stieg, bis er sich dem Alkaliwert näherte.

Der bei der Alkalilösung verzeichnete Wert von 0·788 Volt wurde bei der Beschickung mit nur einem Tropfen Fällungsreagens erhalten. Dieser Wert nahm bei weiterem Zusatze davon ab, wie die folgende Tabelle lehrt. Der Punkt, wo ein Niederschlag erschien, ist unterstrichen

Tabelle VI.

Anode	Kathode	Hinzugesetzte Menge von 0·1-n. $Pb(NO_3)_2$	Elektrom. Kraft
$Hg—HgCl$	— KOH	+ 1 Tropfen	0·788
„	— „	+ 2 „	0·788
„	— „	+ 3 „	0·785
„	— „	+ 4 „	0·782
„	— „	+ 5 „	0·778
„	— „	+ 6 „	0·773
„	— „	+ 7 „	0·769
„	— „	+ 8 „	0·767
„	— „	+ 12 „	0·754
„	— „	+ 20 „	0·748
„	— „	+ 30 „	0·740
Nach einer Stunde			0·736

sich bilden, benutzt haben. Der Wert der elektromotorischen Kraft bei $Pb(NO_3)_2 + (NH_4)_2CO_3$, wobei die Bildung der basischen Salze verringert wird, kommt dem des Chromats näher.

Was die Stabilität der Bleisalze betrifft, so zeigten wiederum das Karbonat und das Phosphat auf die Dauer abnehmende Werte; die übrigen Salze blieben längere Zeit hindurch in den Grenzen von 0·01 Volt konstant.

Nickel und Kobalt.

Es gelang keineswegs, absolut reine Metalle und Salze von Nickel und Kobalt zu bekommen. Obwohl mit elektrolytisch ausgeschiedenem Kobalt und Nickel gearbeitet wurde, ergaben sich in den meisten Fällen der gemessenen elektromotorischen Kräfte der Nickel- und in geringerer Masse der Kobaltsalze grössere Schwankungen, deshalb habe ich meine Versuche mit den Salzen dieser Metalle beschränkt.

Die Nickelsalze ergaben folgende Resultate. Die zu untersuchenden Salze wurden durch eine 0·1-n. $NiSO_4$-Lösung erzeugt.

Tabelle VII.

Salze nach elektrom. Kraft geordnet	Beob. elektrom. Kräfte in Volt	Absolute elektrom. Kräfte
$Hg—HgCl$ — Na_3PO_4	0·336	— 0·224
„ — KNO_3	0·338	— 0·222
„ — K_3AsO_4	0·355	— 0·205
„ — $Na_2S_2O_3$	0·482	— 0·078
„ — NH_3	?	?
„ — K_2S	0·576	+ 0·016
„ — KCN	0·750	+ 0·190

Bei der Messung der elektromotorischen Kraft zwischen Ni und NH_3 habe ich zwischen einander verschiedene Werte gefunden. Die Resultate waren als solche sehr unsicher.

Die Beobachtungen wurden durch den Umstand, dass NH_3 schlecht leitet, bezw. dass das Elektrometer sehr wenig empfindlich wurde, noch mehr erschwert. Um das Leitungsvermögen des Ammoniaks zu erhöhen, habe ich einige Tropfen 0·1-n. $(NH_4)SO_4$-Lösung hinzugesetzt. Doch wurde durch diesen Zusatz die elektromotorische Kraft um 0·06 bis 0·08 Volt vermindert. Bei den meisten Messungen hat sich der Wert von 0·210—0·230 Volt ergeben, dieser Wert stieg in einigen Fällen nach ein bis zwei Stunden bis zu 0·4—0·5 Volt, und dieser letzte Wert scheint der richtige zu sein, da das NH_3 alle anderen versuchten unlöslichen Salze auflöst (ausser das Sulfid).

Das Sulfid zeigt richtig einen noch grösseren Wert, den grössten aber hat das Nickel-Cyankalium-Salz ergeben. KCN löst wie bekannt selbst das NiS sehr leicht. Kaliumnitrit und unterschwefligsaures Ka-

lium gaben, im Verhältnis zu ihrer grossen Löslichkeit, ziemlich grosse Werte dadurch, dass sie mit Nickel komplexe Salze bilden.

Die Untersuchungen mit Kobalt ergaben genauere Resultate als diejenigen mit Nickel, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist. Sämtliche Salze wurden durch einige Tropfen einer 0·1-n. $CoSO_4$-Lösung mit Kobaltionen beschickt.

Tabelle VIII.

Salze nach der elektrom. Kraft geordnet	Beob. elektrom. Kräfte in Volt	Absolute elektrom. Kräfte
$Hg-HgCl$ — K_3AsO_4	0·372	— 0·188
„ — Na_3PO_4	0·414	— 0·146
„ — KNO_2	0·37—0·50	— 0·190 bis — 0·060
„ — NH_3	0·496	— 0·064
„ — K_2S	0·600	+ 0·040
„ — KCN	0·840	+ 0·320

Die Kobaltsalze verhalten sich im grossen und ganzen wie die Nickelsalze, was auch die Übereinstimmung zwischen den elektromotorischen Kräften der entsprechenden Salze, ungeachtet der grossen Schwankungen, beweist.

Wir meinen, dass die oben angegebenen Resultate genügend sind, die Richtigkeit des anfangs ausgesprochenen Satzes über die elektromotorischen Kräfte der unlöslichen resp. komplexen Salze nachzuweisen.

Damit ist auch ein weiterer Beweis für den engen Zusammenhang der chemischen und elektrischen Erscheinungen geliefert.

Weiter sind die bei manchen Salzen beobachteten Erniedrigungen der elektromotorischen Kräfte auf chemische Vorgänge, welche einer näheren Untersuchung bedürfen, zurückzuführen. Und thatsächlich zeigten diese Erniedrigungen mit der Dauer der Messungen in der Regel die phosphorsauren und kohlensauren Salze, bei deren Bildung bekanntlich neben den normalen zu gleicher Zeit basische Salze entstehen.

Einige Resultate von diesen Erniedrigungen bei den Phosphaten seien hier mitgeteilt:

$Pb_3(PO_4)_2$	$Cd_3(PO_4)_2$	Ag_3PO_4
0·703 Volt	0·737 Volt	0·341 Volt
0·708	0·725	0·301
0·692	0·722	0·310
nach 5′ 0·667	nach 5′ 0·563	0·288
nach 8′ 0.646	nach 10′ 0·552	nach 15′ 0·280
nach 10′ 0·625	nach 15′ 0·515	nach 60′ 0·308
nach 12′ 0·577	nach 60′ 0·507	0·287
nach 100′ 0·554		

Erniedrigungen in demselben Sinne, aber von viel kleinerem Betrage zeigten die Arsensäure-Salze.

Von besonderem Interesse sind diese Erniedrigungen bei den Karbonaten und auffallend bei den Kupfer- und Bleikarbonaten, wobei neben dem normalen eine Menge von basischen Salzen sich bildet. Bei anderen Karbonaten, wo dieser Fall nicht stattfindet, wie bei $AgCO_3$ z. B. blieben die erhaltenen elektromotorischen Kräfte konstant. Die vorliegende Tabelle wird die Sache besser erklären.

$CuCO_3$		$PbCO_3$		$AgCO_3$	
0·234 Volt		0·739 Volt		0·200 Volt	
0·231		0·737		0·200	
0·208		0·734	nach 5′	0·201	
0·185	nach 10′	0·731	nach 30′	0·200	
nach 15′ 0·172	nach 60′	0·687			
0·168					
0·163					
nach 60′ 0·180					
0·180					

Ebenfalls abweichende Werte, aber im umgekehrten Sinne, d. h. mit dem Verlauf der Zeit zunehmende elektromotorische Kräfte, besassen einige Sulfide, und zwar das Blei- und Zinksulfid. Diese Erscheinung ist vielleicht auf die anfängliche Nebenbildung von Sulfhydriden, welche schliesslich zu neutralen Sulfiden oxydiert wurden, zurückzuführen.

Schon früher wurde uns die Möglichkeit gegeben, die in einer umkehrbaren Kette herrschenden elektromotorischen Kräfte aus den in dieser Kette stattfindenden chemischen Vorgängen zu berechnen. So wird es uns jetzt umgekehrt ermöglicht, aus der Messung dieser elektromotorischen Kräfte auf die chemischen Vorgänge genaue Schlüsse zu ziehen.

Herr Prof. Ostwald hat auf diesem Wege aus der elektromotorischen Kraft die Konzentration der Metallionen in komplexen Salzen ($KCN + AgCN$) berechnet. Ferner hat Behrend[1]) ähnliche Berechnungen auf die Quecksilbersalze ausgedehnt. Derselbe hat endlich das Elektrometer als Indikator bei Titrieranalysen angewendet, und es unterliegt keinem Zweifel, dass die Messung der elektromotorischen Kräfte dieser Ketten einen noch viel grösseren Dienst für die chemische Analyse leisten wird.

Am Schlusse ergreife ich die Gelegenheit, Herrn Prof. Ostwald meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für die jederzeit während meiner Arbeit bereitwilligst mit Rat und That gewährte Unterstützung.

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 4. 1893.

Leipzig, II. chemisch-physik. Laboratorium, Juli 1893.

Über die Farbe der Ionen.

Von

Julius Wagner.

Mit Tafel I.

Vor einiger Zeit hat Herr Gaetano Magnanini eine Abhandlung über die Hypothese von der Farbe der Ionen veröffentlicht, die den Lesern dieser Zeitschrift (**12**, 56) in deutscher Übersetzung zugängig gemacht ist. Der treffliche italienische Forscher kommt hier bei Versuchen mit Violursäure zu Ergebnissen, die nach seiner Meinung zwar nicht im Widerspruch mit der Theorie der elektrolytischen Dissociation stehen, die aber zeigen sollen, dass Ostwalds[1]) bekannte Versuche nicht notwendig zur Annahme gefärbter Ionen führen müssen. Auf Veranlassung des Herrn Professor Ostwald habe ich einige Versuche über das Verhalten der Violursäure ausgeführt, unter teilweiser Wiederholung der Versuche Magnaninis. Ehe ich über diese berichte, will ich auf die von Magnanini anscheinend nicht ganz richtig aufgefasste Bedeutung der Versuche Ostwalds für die Annahme farbiger Ionen eingehen und zeigen, dass Magnaninis Versuche im Widerspruche auch mit der Dissociationstheorie stehen, wenn aus den Versuchsergebnissen alle darinliegenden Folgerungen gezogen werden.

Herr Ostwald ist nämlich in seiner Abhandlung von der Annahme ausgegangen, dass, wie für alle Eigenschaften der Lösungen von Elektrolyten, so auch für die Farbe der Satz von Arrhenius Gültigkeit haben müsse, wonach diese Eigenschaften bei fortschreitender Dissociation mehr und mehr und bei völliger Dissociation gänzlich sich als Summe der Eigenschaften der Ionen darstellen[2]). In Lösungen, die nur Ionen enthalten, setzt sich die Farbe, bezw. die absorbierende Wirkung der Lösung, additiv aus der Farbe der Ionen bezw. aus ihrer absorbierenden Wirkung zusammen, und wenn in solchen Lösungen, die ein gemeinschaftliches Ion besitzen, das andere, nicht gemeinschaftliche, farb-

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 579. 1892.

[2]) Über diesen „fundamentalen Satz" siehe besonders die Darstellung bei Nernst, Theoretische Chemie 316ff. 1893.

los ist oder für ein — vielleicht nur beschränktes — Lichtgebiet keine Absorption zeigt, so müssen die Lösungen gleiche Farbe haben, weil nur ein und zwar gemeinschaftliches farbiges Ion in ihnen enthalten ist. Lediglich diese aus der Dissociationstheorie oder der damit verknüpften Additivität folgende Voraussage hat Herr Ostwald durch seine Versuche bestätigt und gezeigt, dass alle hinreichend verdünnten Lösungen, die ein gemeinschaftliches farbiges Ion enthalten, auch gleiches Absorptionsspektrum haben, und dass in den vorhandenen Ausnahmefällen die als Versuchsbedingung geforderte völlige Dissociation, wegen Hydrolyse oder wegen Auftreten von Kolloidsubstanzen, nicht erfüllt ist. Sind deshalb völlig dissociierte Lösungen gefärbt, so muss die Farbe — mindestens — an einem der Ionen haften und überall, wo dieses Ion auftritt, muss seine Farbe erscheinen, es sei denn, dass noch ein zweites farbiges Ion in der Lösung vorkommt.

Aus der Dissociationstheorie selbst also folgt die Notwendigkeit farbiger Ionen, und gegen diese Notwendigkeit verstossen Magnaninis Versuchsergebnisse. Verdünnte, nur noch Ionen enthaltende Lösungen der violursauren Salze sind gefärbt, die positiven Ionen der in Betracht kommenden Metalle (*K*, *Na*, NH_4) sind als farblos zu betrachten, deshalb muss das Violursäureion gefärbt sein, und deshalb muss jede Lösung, in der es auftritt, gefärbt sein, es sei denn, dass ein komplementär gefärbtes ausserdem vorhanden ist. Gefärbt also muss auch die Lösung der Violursäure selbst sein, da sie, und zwar nicht unbeträchtlich, dissociiert ist, und wenn die Versuche anderes zeigen, so liegt ein Widerspruch gegen das von der Theorie verlangte vor, der sich nicht durch die Annahme eines eigentümlichen Zustandes der Salzlösungen beseitigen lässt, so zwar, dass in ihnen die Farbe weder von den Ionen noch von der nichtdissociierten Molekel herrührt, sondern von den „gelösten Salzmolekeln", gleichviel in welchem Zustande sie sich befinden.

Die Übereinstimmung der Absorptionsspektren für die Lösungen der violursauren Salze des Kaliums, Natriums und Ammoniums, wie sie Magnanini für Lösungen von $^1/_{50}$ und $^1/_{100}$ Molekel gefunden hat, in denen nach ihm ein farbiges Ion überhaupt nicht vorkommt, könnte man zunächst daraus erklären, dass der nicht dissociierte Anteil der Salze gefärbt ist, und dass die wegen der Verschiedenheit des basischen Bestandteils vorauszusetzende Ungleichheit sich der Beobachtung entzieht. Die Gleichheit ist übrigens gar nicht so sehr gross, denn Magnanini findet z. B. bei λ 6362—6338 für das Ammonsalz $\alpha = 0{\cdot}1432$, für das Natriumsalz $\alpha = 0{\cdot}1357$, also ein Unterschied von 0·0075, d. h. von 5·5 %. Noch grösser ist der Unterschied für λ 5928 — 6058, wo bei

$^1/_{50}$-Molekellösung das Ammonsalz ein um 9·3 % höheres α aufweist, als das Natriumsalz. Dass aber die Färbung dieser violursauren Salze lediglich von der nicht dissociierten Molekel herrührt, ist ausgeschlossen, denn auch als völlig dissociiert anzusehende Lösungen sind noch lebhaft gefärbt, und die Färbung der Lösung nimmt mit der Verdünnung zwar ab, aber nur dieser entsprechend, nicht stärker, wie dem Verschwinden der Molekeln bei mit der Verdünnung fortschreitender Dissociation entspricht.

Hieraus zieht nun Herr Magnanini allgemein den Schluss: Die Färbung einer Lösung wird durch die Dissociation nicht beeinflusst, sie ist eine Eigenschaft, die die eintretende Dissociation ohne Änderung überdauert. Es wird also der Farbe eine Ausnahmestellung zugewiesen, die ohnegleichen dasteht und für die uns jede anschauliche Vorstellung fehlt, der einzige Anlass für dieses Verfahren ist aber die von Magnanini beobachtete Farblosigkeit des Violursäureions in den Lösungen der Säure selbst.

Sehen wir nun, wie es mit der Farbe des Violursäureions eigentlich steht.

Die Violursäure ist in festem Zustande gelblich, sie hat etwa die Farbe des Bromsilbers, ihre Lösung in Wasser ist ausgesprochen violett, ebenso die ihrer Salze; aus diesem Grunde erteilte ihr Baeyer den Namen. Herr Magnanini behauptet nun farblose Lösungen von Violursäure erhalten zu haben und erklärt die Farbe der ohne besondere Vorsichtsmassregeln dargestellten Lösungen durch einen Alkaligehalt des destillierten Wassers, den die Aufbewahrung in schlechten Glasflaschen verschuldet. Das Wasser des hiesigen Instituts wird im Metallkühler verdichtet und in Flaschen aufgefangen, die mindestens seit 2, zum Teil seit etwa 25 Jahren in Gebrauch sind, und wird im Arbeitssaale in Flaschen aufbewahrt, die ebenfalls seit 6 Jahren dazu dienen. Eine Aufnahme von Alkali aus dem Glase ist da wohl ausgeschlossen, besonders da die Leitfähigkeit des Wassers ziemlich unverändert seit Jahren mit $2-3\times10^{-8}$ gefunden wird. Solches Wasser giebt mit Violursäure violette Lösungen, ebensolche giebt Wasser, das frisch aus einem Metallgefäss durch einen Zinnkühler destilliert war. Das Gefäss fasste 4 Liter, 3 Liter wurden eingefüllt und davon das zweite Liter in einer Spritzflasche aufgefangen, die seit vier Jahren in Benutzung und in der seit etwa einem halben Jahre täglich Wasser zum Sieden erhitzt worden war. Die Leitfähigkeit dieses Wassers war auf $1{\cdot}5\times10^{-8}$ gesunken von $2{\cdot}5\times10^{-8}$ des ursprünglichen Wassers. Weiter wurde dem zu destillierenden Wasser Phosphorsäure und schliesslich — wie

bei Magnanini — Schwefelsäure zugesetzt, so zwar, dass anfänglich $^1/_{10}$ normale Säurelösungen vorhanden waren. Das zweite Liter wurde aufgefangen, die Leitfähigkeit betrug bei dem Phosphorsäuredestillat $2{\cdot}2\times10^{-8}$, bei dem Schwefelsäuredestillat $2{\cdot}6\times10^{-8}$ gegen ursprünglich $2{\cdot}5\times10^{-8}$, eine nennenswerte Änderung hatte also nicht stattgefunden. Beide Destillate lieferten violette Violursäurelösungen. Es ist mir demnach nicht gelungen farblose Violursäurelösungen zu erhalten, da aber dem Magnaninis Beobachtung entgegensteht, musste auf anderem Wege versucht werden nachzuweisen, ob die Violursäure ein farbiges Ion enthält oder nicht. Hierfür gab es drei Wege.

1. Es wurde kolorimetrisch die Absorption einer Violursäurelösung mit der eines Violurates verglichen, dann der Gehalt beider Lösungen an Violursäureionen berechnet. Gefunden wurde, dass die Länge gleich stark absorbierender Schichten das umgekehrte Verhältnis hatte, wie die Zahl der Violursäureionen in den beiden Lösungen.

Versuch a. 10 ccm einer Violursäurelösung in mit Phosphorsäure destilliertem Wasser, $v = 38{\cdot}60$ l, wurden auf 250 ccm verdünnt, nachdem sie mit einer aus Natrium dargestellten, titrierten $^1/_{10}$-Natronlauge neutralisiert waren, die entstandene Violuratlösung hatte also $v = 965$ l. Im Wolfschen Kolorimeter zeigten gleiche Färbung Schichten von 100 mm Säurelösung und 82·5 sowie 81·5 mm Violuratlösung. Herr Dr. Paul war so freundlich auch eine Ablesung vorzunehmen, er beobachtete bei 100 mm Säurelösung 78·50 und 78·75 mm Violuratlösung. Als Mittel der vier Versuche ergiebt sich auf 100 mm Säurelösung 80·31 mm Violuratlösung. Nun enthält eine Violursäurelösung mit $v = 38{\cdot}60$ l 3·2 % Violursäureionen[1]), die Violuratlösung $v = 965$ l aber 97·7 % Violursäureionen, diese verhalten sich in den Lösungen also, da die Violuratlösung auf das 25 fache verdünnt ist, wie $3{\cdot}2 : \frac{97{\cdot}7}{25} = 3{\cdot}2 : 3{\cdot}9$, also wie 82·04 bei der Violursäure zu 100 beim Violurat. Soll die Färbung vom Violursäureion abhängen, so muss sich die Schichtlänge umgekehrt verhalten wie die Zahl der Ionen, also wie

100 bei der Säure zu 82·04 beim Salz.

Gefunden ist 100 bei der Säure zu 80·31 beim Salz.

Will man diesen Versuch ohne die Annahme farbiger Ionen erklären, so muss man annehmen, dass die angewandte Violursäurelösung so viel Alkali enthält, als sich aus dem Vergleich mit der Violuratlösung ergiebt. In 100 Teilen muss soviel Salz enthalten sein, wie in rund

[1]) Die Leitfähigkeit der Violursäure habe ich in verschiedenen Lösungen geprüft und die gleichen Werte wie Magnanini gefunden.

80 Teilen der Salzlösung, d. h. $\frac{80}{25} = 3{\cdot}2\,\%$ der Säure muss als Salz vorhanden sein, und die Säure entspräche in Bezug auf den Alkaligehalt einer etwa $^1/_{1200}$-Normallösung. Gleichen Gehalt an Alkali muss das Wasser haben, da ja ihm das Alkali in der Säurelösung entstammen soll, das Wasser wäre also in Wirklichkeit eine $^1/_{1200}$-normale Alkalilösung. Dem widerspricht entschieden die Leitfähigkeit, denn wenn das Wasser in solchem Grade $NaOH$ oder Na_2CO_3 oder selbst NH_3 enthielte, müsste die Leitfähigkeit im ungünstigsten Falle bei NH_3, und wenn man nicht in Betracht zieht, dass der Kohlensäuregehalt viel zur Leitfähigkeit beiträgt, 20 mal grösser als sie thatsächlich mit $2{\cdot}5 \times 10^{-8}$ gefunden wird. Auch durch Titration kann man zeigen, dass ein derartiger Alkaligehalt des Wassers nicht vorkommt. Das Wasser unseres Instituts wird, wie mir mein Kollege Dr. Paul mitteilt, durch Phenolphthaleïn nicht gerötet, nachdem es von Kohlensäure durch 54 stündiges Durchleiten von Luft befreit ist. 300 ccm dieses Wassers werden aber durch Phenolphthaleïn deutlich rot nach Zusatz von 0·04 ccm $^1/_{16}$ Barytlösung entsprechend 2·8 ccm $^1/_{1200}$ Barytlösung. Das Wasser muss also weniger Alkali als diese Menge enthalten.

Versuch b. Bei einem zweiten Versuch wurde eine Lösung von anderem Gehalt, $v = 48{\cdot}35$, verwendet und mit einer Lösung von Natriumviolurat, $v = 1209$, verglichen. Das Verhältnis der Intensitäten wurde mit 88 : 100 beobachtet, das Verhältnis der Ionen zu 80·20 : 100 berechnet. Auch bei diesem Versuche ist also gute Übereinstimmung vorhanden.

2. Weiter bildet das Verhalten der Violursäurelösung beim Verdünnen einen zweifellosen Beweis für die Farbe des Violursäureions. Erklärt man die Farbe der Violursäurelösungen durch einen Alkaligehalt, so muss beim Verdünnen die Farbe im geraden Verhältnis zur Verdünnung abnehmen oder vielmehr — wenn das zum Verdünnen verwendete Wasser ebenfalls den angeblichen Alkaligehalt hat — unverändert bleiben, da noch der grösste Teil der Säure — etwa 97 % — sich an Alkali binden kann. Hängt aber die Farbe von den Ionen ab, so muss zwar eine Abnahme eintreten, diese muss aber der fortschreitenden Dissociation halber ganz oder teilweise ausgeglichen werden.

Beispielsweise muss Violursäure, deren Molekül in rund 40 l gelöst ist, beim Verdünnen auf das vierfache, also 160 l, wegen der Konzentrationsabnahme eine Abnahme der Farbintensität auf $^1/_4$ geben, da aber die Lösung in 40 l etwa doppelt so viel Ionen, als die von 160 l enthält, wird eine Abnahme auf etwa die Hälfte eintreten.

Verglichen wurde eine Lösung von 34·12 l gegen eine solche von 136·9 l, am Wolfschen Kolorimeter las man bei gleicher Intensität 100 mm für jene, für diese 54 und 52 mm, im Mittel 53 mm ab. Das Intensitätsverhältnis ist also 0·53. Aus der Leitfähigkeit berechnen sich für 34·12 l 3·07 % und für 136·9 l 5·99 % Ionen, das Verhältnis der Ionen in beiden Lösungen ist also unter Berücksichtigung der Verdünnung 2·058, sein reziproker Wert, der das berechnete Verhältnis der Schichtdicken angiebt, 0·498, während 0·53 gefunden ist.

3. Endlich kann man zeigen, wie in Übereinstimmung mit dem Gesetze der isohydrischen Lösungen die Violursäurelösung durch Säurezusatz entfärbt wird, weil die Dissociation zurückgeht, und zwar habe ich mich am Kolorimeter überzeugt, dass die Entfärbung allmählich, d. h. abhängig von der zugesetzten Säuremenge erfolgt, und auch qualitativ nachgewiesen, dass Essigsäure bei gleicher Konzentration weniger entfärbt wie Salzsäure. Eigentlich messende Versuche hierüber habe ich aber nicht angestellt, es soll demnächst von anderer Seite im hiesigen Institute im Zusammenhang mit analogen Fällen — z. B. dem *p*-Nitrophenol darauf zurückgekommen und nachgewiesen werden, dass auch quantitativ der Rückgang dem Gesetz der isohydrischen Lösungen entspricht.

Die mitgeteilten Versuche lassen jedenfalls zur Genüge die Farbe des Violursäureions als vorhanden erkennen, und damit erklären sich alle Beobachtungen. Dass in den Salzlösungen sich so wenig Unterschiede zeigen, hängt mit der — in der konzentrierteren untersuchten Lösung von $^1/_{50}$-Mol. bis 90 % — vorgeschrittenen Dissociation zusammen; es ist oben schon nachgewiesen, dass der gefundene Unterschied der Absorption trotzdem nicht etwa unbedeutend ist. Hier mag auch noch des Kleinerwerdens der Unterschiede bei der verdünnteren Lösung gedacht werden, wie es dem Vorschreiten der Dissociation entspricht.

Wir haben:

	λ 5928 — 6058		λ 6362 — 6238
	$^1/_{100}$ Lös.	$^1/_{50}$ Lös.	$^1/_{50}$ Lös.
Unterschied zwischen *K* und *Na*	1·1 %	7·9 %	3·5 %
„ „ *Na* und NH_4	1·4 %	9·3 %	4·8 %

Nach dem Gang der Zahlen liegen die Unterschiede wohl ausserhalb der Versuchsfehler, sie zeigen weiter, dass es von bedeutendem Einflusse ist, in welcher Spektralregion geprüft wird, und dass man sorgsam die günstigste Region auswählen muss.

Schliesslich möchte ich noch einiges über die Farbe der Violurate mitteilen. Herr Magnanini hat hier versucht das Gesetz der isohydrischen Lösungen zu prüfen, indem er die Dissociation der Natrium-

und Kaliumvioluratlösungen durch Zusatz von normaler Natrium- und Kaliumnitratlösung zurückdrängt. Eine entsprechende Änderung im Absorptionsvermögen hat nicht stattgefunden, doch sind keine Zahlen mitgeteilt. Wenn aber auch hier, wie bei den mitgeteilten Messungen in den reinen Salzlösungen, Unterschiede bis 9 % als innerhalb der zulässigen Fehlergrenze liegend betrachtet werden, so könnte eine Diskussion der Zahlen doch vielleicht zu gunsten einer dem Dissociationsrückgang entsprechenden Farbänderung führen. Ich habe diese Versuche nicht wiederholt; da zweifellos die Molekel der Violurate selbst gefärbt ist, so würde immer nur der Unterschied in der Absorption gemessen werden können[1]), und es ist ratsamer, die Bewahrheitung des Satzes von den isohydrischen Lösungen, wie in Aussicht gestellt, bei der Violursäure selbst vorzunehmen.

Zunächst in der Hoffnung einige recht verschieden gefärbte Salze zu finden, deren genügend konzentrierte Lösungen dann einen beträchtlichen, schon dem blossen Auge sichtbarem Unterschied der Färbung aufweisen würden, habe ich eine Reihe von violursauren Salzen dargestellt. Die Mannigfaltigkeit der Färbung hat sich hierbei über alles Erwarten gross gezeigt, leider ist die Mehrzahl der Salze in Wasser wenig löslich, so dass Lösungen nur spärlich verglichen werden konnten. Am meisten Aussicht bot der Vergleich zwischen Kalium- und Natriumsalz, dieses ist im festen Zustande rot, jenes blau. Leider löst sich das Kaliumsalz nur zu etwa $^1/_{30}$-Normallösung, wo also schon starke Dissociation vorhanden ist, und es haben sich hier keine deutlichen Unterschiede gezeigt. Die anderen Violurate sind meist noch weniger löslich, etwas grössere Löslichkeit zeigte, ausser dem Natriumsalz, noch das Magnesium- und besonders das Beryllsalz. Doch sind diese Salze auch in festem Zustande ähnlich gefärbt, ihre konzentrierten Lösungen zeigen aber einen durchaus anderen Farbenton als die verdünnten.

Bei diesem Suchen wurde eine grössere Reihe von Salzen erhalten, und ihre Betrachtung veranlasste die Herstellung einer die Farben der Salze wiedergebenden Farbendrucktafel. Die Metalle sind hierauf nach Mendelejeff geordnet, das Blei ist an das Kadmium angeschlossen. Man sieht ohne weiteres, wie ausserordentlich gross der Einfluss des eintretenden Metalls ist und wie alle Spektralfarben auftreten. Alle die Lösungen aber, die des lachsfarbenen Quecksilbersalzes, des blauen Kaliumsalzes, des roten Strontiumsalzes, des grünlichen Silbersalzes, alle geben bei genügender Verdünnung denselben violetten Farbenton. Dann kommt

[1]) Ostwald, diese Zeitschr. 9, 759. 1892.

eben nur das violette Violursäureion zur Geltung. Ganz anders aber, wenn sich mit dessen Wirkung die eines anderen gefärbten Ions vereinigt; das grüngelbe Kobaltsalz giebt eine gelbe Lösung, ähnlich liegt es beim Nickelsalz. Bei unbefangener Prüfung wird man nicht umhin können, auch diese Verhältnisse zu gunsten der Ionenfarbe zu deuten.

Noch ein Interesse weckt die Farbtafel, man bemerkt unschwer eine Änderung der Farbe mit dem Atomgewicht innerhalb der Gruppen des natürlichen Systems. Mit dessen Zunahme tritt das Blau zu gunsten des Grün, Gelb und schliesslich Rot zurück. Am deutlichsten wird dies in der Kaliumreihe, wo dem Blau des Kaliums das Grünblau des Rubidiums, das Blaugrün des Cäsiums und das Rot des Thalliums folgt. Weniger deutlich tritt diese Erscheinung in den folgenden Reihen auf, weil überall das Rot die nur nüancierte Grundfarbe bildet.

Für die Farbdarstellung sind die feinzerriebenen Salze gewählt, wobei freilich der zum Teil prachtvolle Oberflächenglanz verloren ging. Auch möchte ich hervorheben, dass die jetzt graugrün erscheinende Farbe des Silbersalzes vor dem Zerreiben viel lebhafter grün war.

Leipzig, physik.-chemisches Institut, am 12. Juli 1893.

Die Oxydationsgeschwindigkeit bei Phosphorwasserstoff.

Von

H. J. van de Stadt, Amsterdam.

(Mit 2 Textfiguren.)

Zweck der Untersuchung. Bekanntlich steigt im allgemeinen die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration der sich umwandelnden Körper; bei der hierdurch vermehrten Gelegenheit des Zusammentreffens liess sich kaum anderes erwarten. Um so mehr wird das Interesse erregt durch eine Reihe von speziell auf dem Oxydationsgebiet gelegenen Thatsachen, wo geradezu Entgegengesetztes vorzuliegen scheint.

Altbekannt ist die Beobachtung, dass Phosphor erst bei genügender Verdünnung des Sauerstoffs sich zu oxydieren anfängt; nach Joubert[1]) gilt dasselbe für Schwefel und Arsen. Gasförmiger Phosphorwasserstoff wird in verdünntem Sauerstoff sogar selbstentzündlich[2]), während Friedel und Ladenburg[3]) ähnliches für Siliciumwasserstoff melden und, nach Privatmitteilung Berthelots, Nickelkohlenoxyd sich gleich verhält. Schliesslich wäre man geneigt, die Beobachtung Mitscherlichs[4]) herbeizuziehen, wonach die Entzündungstemperatur des Wasserstoffs durch Abnahme des Druckes sinkt. Unerwähnt darf schliesslich nicht bleiben, dass auch auf einige niedere Organismen der Sauerstoff bei Druckabnahme erregender zu wirken scheint[5]).

Speziell Phosphorwasserstoff empfiehlt sich in dieser Beziehung als Versuchsobjekt, einerseits durch die auffallende, scharf erkennbare Erscheinung der spontanen Entzündung bei Druckabnahme, andererseits indem er als Gas die einfachsten Verhältnisse zu versprechen scheint. Dessen Untersuchung wurde dann auch schon etwas weiter geführt durch van't Hoff[6]), wobei sich ergab, dass ein Sauerstoffdruck von etwa ein

---

[1]) Thèse sur la phosphorescence du phosphore. 1874.
[2]) Ann. de Chim. et de Phys. **6**, 304. 1817.
[3]) Ann. de Chim. et de Phys. (4) **23**, 430.
[4]) Berl. Ber. **26**, 399. [5]) Engelmann, Botan. Zeit. 1882. Nr. 21.
[6]) Études de dyn. chim. 60. 1884.

Zehntel Atmosphäre für die Verbrennung besonders geeignet ist. Dort anknüpfend war mein Zweck nachzuforschen, wie die Geschwindigkeit der langsamen Oxydation, die bekanntlich der Verbrennung vorangeht, sich mit der Konzentration ändert, um sich schliesslich in die mit grosser Geschwindigkeit vor sich gehende Entzündung umzugestalten. Im Laufe der Untersuchung stellte sich die Kenntnis des Umwandlungsmechanismus als Vorbedingung heraus, worauf deshalb hier zunächst eingegangen wird.

I. Oxydationsmechanismus bei Phosphorwasserstoff.

Die metaphosphorige Säure.

Festzustellen was bei der langsamen Oxydation von Phosphorwasserstoff vor sich geht, ist erst nach Sichtung der drei eintretenden Hauptumwandlungen gelungen, welche in folgenden Gleichungen ihren Ausdruck finden:

$$(1) \quad 2PH_3 + 4O_2 = P_2O_5 + 3H_2O$$
$$(2) \quad 2PH_3 + 3O_2 = 2PO_3H_3$$
$$(3) \quad PH_3 + O_2 = PO_2H + H_2.$$

Erstere betrifft die bekannte Verbrennungserscheinung; über (2) und (3) lagen in der Litteratur nur Andeutungen vor. Vermittelst des in Fig. 1 abgebildeten Apparats habe ich dieselben willkürlich hervorrufen und, so getrennt, untersuchen können, wobei auch die bis dahin unbekannte metaphosphorige Säure zur Darstellung kam.

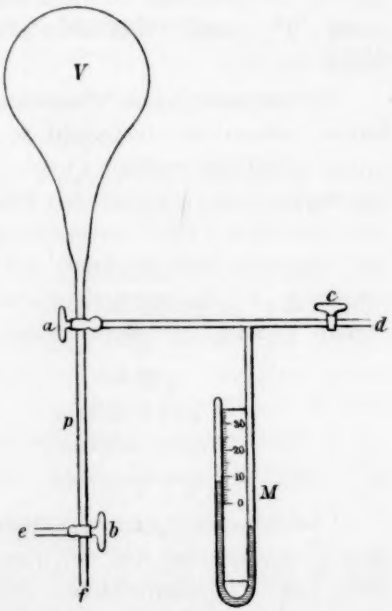


Fig. 1.

Verbrennung zu phosphoriger Säure. Hauptbedingung für Ausschluss von (1) ist das Zusammenbringen der Gase in geeigneter Verdünnung und möglichst trocken; nur so ist momentane Oxydation und Vermeidung alles Überschusses gesichert. Der Ballon *V* wird bei *d* an der Luftpumpe entleert und dann *c* abgeschlossen; *e* ist mit dem Phosphorwasserstoff-, *f* mit dem Sauerstoffbehälter verbunden und *p* fungiert als eine kleine Glaspipette,

deren Inhalt jedesmal durch Drehung von a in V aufgenommen werden kann. Bedingung ist also, dass Hahn a derart geschliffen ist, dass willkürlich V mit dem Manometer M oder mit der Pipette p kommuniziert; während Hahn b Verbindung mit e, mit f, oder völligen Abschluss gestattet. Im Dunkelzimmer wird nun je eine Pipette mit dem geeigneten Gase eingeführt, bis Ausbleiben der Lichterscheinung dessen Anwesenheit im Überschuss zeigt. Folgendes ergiebt sich dann, wobei das Zeichen + Lichterscheinung nach Eintreten anweist:

	PH_3	O_2
13 ×	1 + 1 −	1 + 1 + 1 −
	1 + 1 −	1 + 1 + 1 −
	. . . . .	. . . . .
	1 + 1 −	1 + 1 + 1 −
	26	39

Das Manometer zeigt während dieser 65 Füllungen keine Änderung, während jede Pipette im Ballon 0·7 mm Druck erzeugt. Der Ballon bekleidet sich mit einer über Nacht krystallinisch erstarrenden Schicht, die bei 63° schmilzt und die Reaktionen der phosphorigen Säure (Schmelzpunkt 70°) zeigt. Alles weist also auf vollständige Umwandlung nach Gleichung (2).

Verbrennung unter Wasserstoffabspaltung. Wird bei dem beschriebenen Versuch der Gaseintritt in V langsam bewirkt, indem der Hahn a nur allmählich geöffnet wird, so tritt statt der im Dunkelzimmer fast blendenden öfters von dumpfem Knall begleiteten Phosphorigsäureflamme, eine grünblaue öfters intermittierende Verbrennungserscheinung ein, die bei Tageslicht sich nur durch Nebelbildung zeigt. Die begleitende Umwandlung ist eine ganz andere wie vorher, und der entsprechende quantitative Versuch im beschriebenen Apparate ergiebt jetzt:

PH_3	O_2
1 + 1 + 1 −	1 + 1 + 1 −
1 + 1 + 1 −	1 + 1 + 1 −
1 + 1 + 1 −	1 + 1 + 1 −

Überdies zeigt jetzt das Manometer eine Gasentwicklung an, die einer Druckabnahme von $5^3/_4$ mm entspricht, d. i. da die Pipette 0·7 giebt, fast 9 Pipetteninhalte. Gleiche Volumina der betreffenden Gase verschwinden also unter Zurücklassung desselben Volums eines dritten gasförmigen Produkts. Sehr scharf liess dasselbe sich bestätigen, indem in überschüssiges Phosphin vorsichtig Sauerstoff eingelassen wurde;

17 nacheinander eingelassene und unter blauer Flamme eintretende Pipettenfüllungen liessen das Manometer ungeändert auf $28^1/_4$ mm.

Bildung von metaphosphoriger Säure. Während das bei den letzten Versuchen entstandene Gas sich als Wasserstoff herausstellte und also die Umwandlungsgleichung:

$$PH_3 + O_2 = H_2 + PO_2H$$

auf der Hand lag, gelang es dennoch bei der beschriebenen Versuchsanordnung nicht, die vorausgesetzte Verbindung PO_2H zu isolieren. Statt deren bildete sich ein gelb bis brauner Anflug, teilweise feucht und wasserlöslich, kurz, nicht einheitlich und wohl sekundäres Umwandlungsprodukt, durch die immerhin noch zu heftige Reaktion. Ein sofort glattes Resultat liess sich dann auch erzielen, indem die Mischung beider Gase nicht durch Einströmung, sondern durch Diffusion bewirkt wurde. Grosse Verdünnung ist auch jetzt notwendig; schon 50 mm z. B. ruft auch bei Diffusion zu heftige Erscheinungen hervor, und erst etwa $25^1/_2$ mm zeigt sich geeignet. Um unter diesen Bedingungen die nötige Menge zu erhalten, blieb der Ballon V mit der Luftpumpe in Berührung und wurde in ersteren $25^1/_2$ mm Phosphin, in letzteren $25^1/_2$ mm Sauerstoff eingelassen; dann wurde a geöffnet. Das Manometer zeigte die allmähliche Umwandlung an in einer Druckabnahme:

Nach	2	Stunden	von	$3^1/_2$ mm
„	5	„	„	$5^1/_2$ „
„	21	„	„	$9^1/_2$ „
„	24	„	„	$9^1/_2$ „

Dieser Abnahme entsprach die erzielte Umwandlung, welche, da Inhalt von Ballon und Luftpumpe sich wie 0·69 : 1 verhielten, etwa $10^1/_2$ mm erwarten liess.

Währenddessen hatte sich jetzt der Ballon mit glänzenden federförmigen Krystallen überzogen, die sich sofort als von phosphoriger Säure verschieden zeigten; die Schmelzung trat noch nicht bei 80° ein (PO_3H_3 70°; PO_2H_3 17°). Sehr charakteristisch war dann das Verhalten gegenüber Wasserdampf: bei Einsaugen von möglichst wenig Wasser durch a trat anfangs Verflüssigung der Krystallbekleidung ein und dann in wenigen Minuten gänzliches Festwerden, unter Bildung langgestreckter Nadeln, offenbar phosphorige Säure:

$$PO_2H + H_2O = PO_3H_3,$$

danach trat wiederum Verflüssigung ein, und die jetzt entstandene wässerige Lösung zeigte das bekannte Verhalten gegenüber Silbernitrat.

Vorgang bei langsamer Oxydation. Wo hiermit der Reaktionsmechanismus klargelegt ist bis zum primären Angriff, da wohl ein einfacherer

Vorgang als die Umwandlung von einem Molekül Phosphin durch ein Molekül Sauerstoff unmöglich ist, handelt es sich für das Studium der langsamen Oxydation jetzt darum, zu wissen, welche der obigen Umwandlungen daran sich beteiligen und in welchem Masse.

Im Endiometer wurden deshalb bestimmte Mengen, resp. 11·89 und 6·69 ccm Phosphin und Sauerstoff zusammengebracht und im Wasserbad auf 50° erhitzt bis zum Abschluss der Druckabnahme. Das Endvolum 10·3 ccm zeigte sich sauerstofffrei und enthielt Phosphin und Wasserstoff resp. 6·2 und 4·1 ccm. Verschwunden waren demnach 11·89 — 6·2 = 5·69 ccm Phosphin und 6·69 ccm Sauerstoff unter Bildung von 4·1 ccm Wasserstoff. Wird nun angenommen, dass letzterer wie früher, also aus 4·1 ccm Phosphin und 4·1 ccm Sauerstoff entstand, so sind 5·69 — 4·1 = 1·59 ccm Phosphin und 6·69 — 4·1 = 2·59 ccm Sauerstoff in anderer Weise umgewandelt und, wo dies Verhältnis etwa 2 : 3 entspricht, liegt hier wohl Phosphorigsäurebildung vor. Es handelt sich also bei der langsamen Oxydation um zwei Vorgänge, die früher getrennt zur Untersuchung kamen:

$$2PH_3 + 3O_2 = PO_3H_3$$
$$\text{und} \quad PH_3 + O_2 = PO_2H + H_2.$$

Dass nicht letzteres allein sich vollzieht, liegt wohl an der sehr bedeutenden Konzentration (etwa Atmosphärendruck), wobei diese langsame Oxydation stattfand.

Ein zweiter Versuch hat diese Schlussfolgerungen bestätigt; nach einer älteren, unveröffentlichten Beobachtung van't Hoffs hatten sich namentlich Sauerstoff und Phosphorwasserstoff im Verhältnis 361 : 177 allmählich, teilweise bei gewöhnlicher Temperatur, grösstenteils bei 50°, umgewandelt und einen Rückstand von resp. 196 und 43 Sauerstoff und Phosphin hinterlassen, unter gleichzeitiger Bildung von 70 Wasserstoff. Dieser alte Versuch wurde durch die neuen Beobachtungen befriedigend erklärt. Umgewandelt:

177 — 42 = 135 Phosphin; 361 — 196 = 165 Sauerstoff

nach Abzug der je 70 zur Bildung von 70 Wasserstoff:

65 Phosphin; 95 Sauerstoff = 2 : 3.

Sehr scharf stimmt dies also mit der gemachten Voraussetzung, nur wird hier etwas mehr (gerade die Hälfte der ganzen Menge) Phosphin in phosphorige Säure umgewandelt, entsprechend der grösseren Sauerstoffmenge bei diesem Versuch.

Der langsamen Oxydation entspricht demnach annähernd die Gleichung: $4PH_3 + 5O_2 = 2PO_2H + 2PO_3H_3 + 2H_2$,

wobei die phosphorige Säure als Pyrosäure $P_2O_5H_4$ auftreten könnte.

II. Die Oxydationsgeschwindigkeit bei der Explosionsgrenze.

Um in möglichst kurzer Zeit einen wenigstens globalen Eindruck der Geschwindigkeitsänderungen zu bekommen, wurde ein Apparat gewählt, der neben dem Studium dieser Geschwindigkeit auch beliebige Änderungen der Konzentration während des Versuchs erlaubte. Derselbe ist in Fig. 2 abgebildet. *M* ist das Manometer, und nach gänzlicher Anfüllung mit Quecksilber (vermittelst der Luftpumpe) werden durch *g* die Gase eingelassen, während durch *h* Quecksilber ausläuft, dessen Wägung das Gasvolum ergiebt. Die Druckbeobachtung geschieht kathetometrisch; die Angaben sind auf Prozent umgerechnet. Um Erschütterungen des Quecksilbers vorzubeugen, die nach van't Hoff Explosion herbeiführen können, wurde etwas konzentrierte Chlorcalciumlösung über das Quecksilber geschichtet.

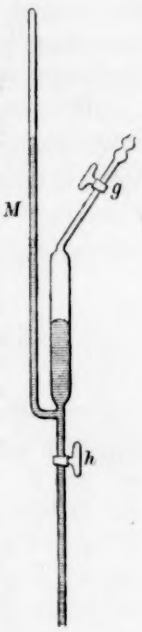


Fig. 2.

Erste Versuchsreihe. Der gefüllte Apparat wurde je eine Stunde bei 50° im Wasserbade erhitzt und der Druck nach jeder Erhitzungsperiode (durch Auslassen von Quecksilber vermittelst *h*) um etwa 100 mm vermindert:

Nr. 1. 2·64 ccm PH_3 und 1·55 ccm O_2,

Anfangsdruck	Enddruck	Abnahme pro Stunde	‰ vom Anfangsdruck
649	640	9	14
553	546	7	12
463	459	4	9

bei weiterer Verdünnung tritt Explosion ein.

Nr. 2. 2·46 ccm PH_3 und 2·54 ccm O_2.

589·4	588	1·4	2·4
524·7	521·9[1])	1·4	2·6
419·6	418·4	1·2	2·8

Nr. 3. 2·65 ccm PH_3 und 1·58 ccm O_2.

623	612	11	18
521	510	11	21
446	439	7	16
364	Explosion bei 50°		

Die Versuche zeigen:

1. Dass bei ziemlich gleichen Menge-, Druck- und Temperaturverhältnissen die Geschwindigkeit sehr stark wechselt, von 2 in Nr. 2 auf 20 in Nr. 3;

[1]) Versuchsdauer zwei Stunden.

2. dass Explosion nicht durch stark ausgeprägte vorangehende Beschleunigung eingeleitet wird, sondern im Gegenteil grosse Geschwindigkeiten ohne (20 in Nr. 3) und kleine mit (9 in Nr. 1) Explosion vorkommen können.

Zweite Versuchsreihe. Wo in den vorigen Versuchen Nr. 1 und 3 die Explosion immer bei einer Operation auftrat, in Nr. 1 beim Verdünnen, in Nr. 2 beim Einbringen in das Wasserbad, wurde, um möglichst von äusserer Veranlassung völlig frei zu sein, die Druckänderung je nach einer Stunde aufgegeben und einfach der Apparat bei 50° sich selbst überlassen, um womöglich die spontane Entzündung herbeizuführen.

Bei den ersten Versuchen wurde wiederum etwas Chlorcalciumlösung zugefügt. Sämtliche Druckangaben beziehen sich auf 50°, wobei Versuch und Bestimmung vorgenommen wurden:

Nr. 4. 1·99 ccm PH_3 und 1·03 ccm O_2.

Zeit in Stunden	Druck bei 50°	Druckabnahme pro Stunde	% vom Anfangsdruck
0	763		
		24	32
1	739		
		22·5	30
2	716·5		
		22	31
3	694·5		
		23	33
4	671		
		27·5	41
5	643·5		

Explosion erfolgt einige Minuten später.

Nr. 5. 2·14 ccm PH_3 und 1·12 ccm O_2.

0	765		
		4	5
2	757		
		3·3	5
8	737		
		3·2	5
12	724		
		3	4
21	696·5		
		2·8	4
25	685·5		
		3·4	5
31	665		
		3·3	5
34	655		

Explosion erfolgt.

Ohne Chlorcalcium war das Resultat entsprechend:

Nr. 6. 1·44 ccm PH_3 und 1·48 ccm O_2.

0	708·5		
		1·8	2
2	705		
		2·3	3
6	696		
		2·3	3
15	675		
		2·6	4
19	664·5		
		2·8	4
25	648		
		2·5	4
31	633		
		2·4	4
36	621		
		2·5	4
42	606		

Explosion erfolgt nach mehreren Stunden.

Das Resultat ist wie früher: unerwartet grosse Geschwindigkeitsänderungen zeigen sich: 40 in Nr. 4 gegen 4 in Nr. 3; die Explosion wird nicht durch evidente Beschleunigung erzeugt; sie kann bei kleiner Geschwindigkeit (4 in Nr. 6) eintreten und bei grosser (30 in Nr. 4) ausbleiben.

Es kann also als festgestellt betrachtet werden, dass, wiewohl Verdünnung Explosion herbeiführt, dennoch dieser Vorgang nicht darin seinen Grund hat, dass die Verdünnung eine Reaktionsbeschleunigung veranlasst. Vielmehr scheint dieselbe so zu wirken, dass plötzlich etwas neues zur Geltung kommt. Diese unerwartete Schlussfolgerung ist in Einklang mit den neulich durch Ikeda[1]) bei der Oxydation des Phosphors erhaltenen Ergebnissen. Auch beim Phosphor ist bekanntlich die Oxydation an eine Druckgrenze des Sauerstoffs geknüpft, und dennoch zeigt sich innerhalb dieser Grenze der Vorgang vollkommen normal, sogar war die Geschwindigkeit der Sauerstoffdichte proportional.

III. Die Rolle der Feuchtigkeit und die Lage der Explosionsgrenze.

Wie gezeigt, stellte sich bei den Geschwindigkeitsbestimmungen heraus, dass unter gleichen Druck-, Temperatur- und Mengenverhältnissen dennoch ein sehr wechselndes Resultat erhalten wird, indem der Umwandlungsbetrag sogar um mehr als das zehnfache sich ändert. Die Untersuchung des Reaktionsmechanismus ergab dann, dass Feuchtigkeit wenigstens einer der Faktoren ist, indem Spuren davon die Umwandlung bei grosser Verdünnung vollständig hemmen. Diese Thatsache wurde etwas weiter verfolgt, einerseits für unsern Zweck, andererseits weil speziell in letzter Zeit so oft die umgekehrte, also eine beschleunigende Wirkung des Wasserstoffs sich zeigte. Nachdem Myers, Dixon und speziell Baker[2]) nachgewiesen haben, dass die Oxydation von Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor, Kohlenoxyd, dass die Bindung von Ammoniak an Salzsäure und Phosphorsäure u. s. w. durch völlige Abwesenheit von Wasser verhindert werden, war es auffallend, bei Phosphin entgegengesetztes zu finden. Dennoch geht dasselbe hier so weit, dass beim vollkommenen Trocknen über Phosphorpentoxyd, über Natronkalk, über Krystallglycerin (mit Chlorcalcium findet allmählich Vereinigung statt), sehr oft spontane Entzündung an der Luft beobachtet wurde, als hätte man mit P_2H_4 zu thun.

[1]) Tokyo 1893, siehe Referate.

[2]) Chem. Soc. Trans. 1885; Phil. Trans. 1888; Chem. Soc. Proc. 1893, S. 129.

Diese Thatsache ist für unsere Untersuchung wichtig, da sie wahrscheinlich die im zweiten Teil bei Versuch Nr. 2 (S. 327) beobachtete kleine Reaktionsbeschleunigung erklärt: die anfangs entstehenden Oxydationsprodukte PO_2H und PO_3H_3 sind ja hygroskopisch. Jetzt erklärt sich aber auch das eigentümliche Verhalten von Phosphinsauerstoffgemischen, welche nach Rose[1]) und van't Hoff öfters erst nach Tagen explodieren. Auch unser auf S. 326 mitgeteilter Versuch, wo zur Kenntnis vom Mechanismus der langsamen Reaktion bei 50° bis zur völligen Umwandlung erhitzt wurde, ist, trotz mehrfacher Wiederholung, erst ohne Explosion gelungen, nachdem absichtlich ein Tropfen Wasser zugesetzt war, um die Gasmischung feucht zu halten.

Speziell wichtig ist aber der Einfluss von Feuchtigkeit für die Kenntnis der Explosionsgrenze. Nach van't Hoff sollte ein oberer und niederer Druck dieselbe bestimmen. Jetzt scheint aber diese untere Grenze zweifelhaft, da dieselbe über Chlorcalciumlösung ermittelt wurde, und selbstverständlich bei Verdünnung unter diesen Umständen der Wasserdampf und dessen jetzt gefundene hemmende Wirkung allmählich hervortreten muss und so eine untere Grenze veranlasst. Beim Arbeiten mit trockenen Gasen ist es mir denn auch nicht gelungen, der Verbrennung, sogar bei äusserster Verdünnung, vorzubeugen.

Was die obere Grenze anbelangt, so ist auch unser Resultat, dass ein bestimmter Sauerstoffdruck dieselbe bedingt. Bei Umrechnung von Versuch Nr. 4 (S. 328) haben wir:

Anfangsdruck des Sauerstoffs:	$\frac{1{\cdot}03}{1{\cdot}03+1{\cdot}99}\,763$	$= 260$ mm,
Druckabnahme „ „	$\frac{5}{7}(763-643{\cdot}5)$	$= 85$ „
Explosionsdruck „ „		175 mm.

Bei Untersuchung von Versuch Nr. 5:

Anfangsdruck des Sauerstoffs:	$\frac{1{\cdot}12}{1{\cdot}12+2{\cdot}14}\,765$	$= 263$ mm,
Druckabnahme „ „	$\frac{5}{7}(765-655)$	$= 79$ „
Explosionsdruck „ „		184 mm.

Zwar fand van't Hoff bei entsprechendem Verhältnis zwischen PH_3 und O_2 etwa $^1/_{10}$ Atmosphäre; doch handelte es sich dort auch um gewöhnliche Temperatur, bei meinen Versuchen um 50°; und Jou-

[1]) Pogg. Ann 24, 15 S.

bert schon fand beim Phosphor, dass auch die Sauerstoffdruckgrenze für dessen Feuchten bei steigender Temperatur sich erhöht.

Jetzt kommt aber noch die Frage hinzu, inwieweit Feuchtigkeit diese obere Grenze verschiebt.

Eine Andeutung darüber lag schon im Versuch Nr. 6 (S. 328) vor, welcher ohne Chlorcalciumlösung, also wohl mit mehr trocknem Gase ausgeführt wurde. Die Umrechnung ergiebt:

Anfangsdruck des Sauerstoffs: $\frac{1{\cdot}48}{1{\cdot}48+1{\cdot}44}\,708{\cdot}5 = 359$ mm,

Druckabnahme „ „ $> \frac{5}{7}\,(708{\cdot}5-606) = 72$ „

Explosionsdruck „ „ < 287 mm.

Da Explosion erst später eintrat, ist 287 mm jedenfalls zu hoch; drei andere Versuche ergaben resp. 237, 244, 253 mm.

Nachdem hiermit nur Andeutungen für die Grenzverschiebung durch Feuchtigkeit gegeben waren, haben speziell für diesen Zweck bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführte Versuche folgendes gezeigt:

1. Mit vollkommen trocknen Gasen ist die Bestimmung der Grenze fast unausführbar; die Gase treten meistens unter Entflammung zusammen oder unter starker Nebelbildung, welche eine fast vollständige Umwandlung begleitet. Nur vereinzelt gelang es, ein geeignetes Resultat zu erhalten. Die Beobachtung geschah vermittelst eines durch Ober- und Unterhahn verschliessbaren dickwandigen Rohres. Es wurde mit Quecksilber angefüllt, dann wurden oben die Gase eingeführt und das unten ausgeflossene Quecksilber zur Messung gewogen. Nach Abschluss des oberen Hahns und Mischung erfolgte die Ausdehnung, indem unten evakuiert wurde und so bei Öffnung des Unterhahns Quecksilber ausfloss; dies geschah, was eine Hauptsache ist, sehr langsam und vollkommen regelmässig ohne alles Schütteln, wozu das Ausflussrohr unten kapillar ausgezogen war.

Von 14 Versuchen, wo das Trocknen mit Phosphorpentoxyd geschah, gelang nur einer. Resultat:

2·09 ccm O_2; 0·51 ccm PH_3; 21·9 ccm Volum bei Explosion

Sauerstoffdruck: $\frac{2{\cdot}09}{21{\cdot}9} = 0{\cdot}1$ Atm. (10°).

Nach Trocknen über Natronkalk ist auch schliesslich ein Versuch ohne Nebelbildung durchgeführt:

0·54 ccm O_2; 0·95 ccm PH_3; 5 ccm Volum bei Explosion

Sauerstoffdruck: $\frac{0{\cdot}54}{5} = 0{\cdot}11$ Atm.

Auch nach Trocknen über Krystallglycerin ist 0·1 Atm. beim einzelnen gelungenen Versuch herausgekommen. Van't Hoffs Resultat, $^1/_{10}$ Atm. als obere Grenze bei gewöhnlicher Temperatur, hat sich also bestätigt.

2. Bei vollkommen feuchten Gasen sind die Versuche leicht ausführbar und ergaben:

ccm O_2	ccm PH_3	Endvolum	O_2-Druck	Temp.
1·16	3	17·9	0·065	14°
0·9	2·05	13·1	0·069	11°
1·02	2·1	12·6	0·071	14°
1·01	1·9	13·9	0·088	11°

Der Grenzdruck sinkt also durch Feuchtigkeit etwas, aber wenig, während bei Vermehrung der Phosphorwasserstoffmenge, wie auch van't Hoff fand, dasselbe in geringem Grade der Fall ist.

Die elektromotorischen Kräfte der Polarisation. II.

Von

M. Le Blanc.

(Mit 3 Textfiguren.)

In einer vor zwei Jahren erschienenen Arbeit[1]) habe ich nachgewiesen, dass man von einem Zersetzungspunkt der verschiedenen Elektrolyte sprechen kann, d. h. von einer experimentell bestimmbaren zu ihrer Zersetzung notwendigen elektromotorischen Kraft, oberhalb deren erst eine merkliche Abscheidung von Ionen an den Elektroden statthat. Da das positive und das negative Ion in der Lösung unabhängig voneinander sind, so muss die beim Zersetzungspunkte aufgewendete elektromotorische Kraft gleich der Summe zweier Werte sein, von denen der eine die zur Ausscheidung des positiven, der andere die zur Ausscheidung des negativen Ions nötige elektromotorische Kraft darstellt. Es waren also additive Verhältnisse zu erwarten, die auch bei den Versuchen gefunden wurden. Aus der Erkenntnis dieser Verhältnisse war unmittelbar der Schluss zu ziehen, dass sich eine quantitative Trennung von Metallen, deren Zersetzungspunkte einander nicht zu nahe liegen, müsse erzielen lassen, und Herr Freudenberg, der die Ausführung diesbezüglicher Versuche übernommen hatte, konnte in der That auf diese Weise verschiedene quantitative Trennungen von Metallen, die bisher elektrolytisch nicht geglückt waren, ausfindig machen[2]).

Ferner hatte sich die unerwartete Thatsache ergeben, dass eine grosse Anzahl von Elektrolyten den gleichen Zersetzungspunkt zeigen. Dies schien mir vom Standpunkt der sekundären Zersetzung des Wassers aus nicht gut zu erklären und veranlasste mich, eine primäre Zersetzung des Wassers anzunehmen. Vor kurzem hat nun Herr Arrhenius in einer längeren Abhandlung[3]) die alte Ansicht verteidigt und zu zeigen versucht, dass mit ihrer Hilfe die von mir gefundenen Thatsachen sich zwangslos erklären lassen, während gerade die Annahme der primären

[1]) Diese Zeitschr. 8, 299. [2]) Diese Zeitschr. 12, 97.
[3]) Diese Zeitschr. 11, 805.

Wasserzersetzung zu Widersprüchen führt. Ich kann ihm nicht zustimmen und werde die Gründe dafür demnächst ausführlich darlegen; bei den nachstehenden Erörterungen werde ich mich der primären Betrachtungsweise bedienen.

In der letzten Zeit sind auf elektrochemischem Gebiet ganz bedeutende Fortschritte gemacht worden. Ostwald[1]) hat gezeigt, einer wie weitgehenden Anwendung die osmotische Theorie von Nernst fähig ist. Dadurch sind viel klarere Anschauungen über viele Vorgänge gewonnen worden, die auch dem vorliegenden Gegenstand zu gute gekommen sind. Natürlich werde ich die weitere Betrachtungsweise diesen Vorstellungen gemäss gestalten.

I.

Zur Vervollständigung der in voriger Arbeit gegebenen Zahlen habe ich einige Messungen über die Änderung der zur Zersetzung notwendigen elektromotorischen Kraft mit der Verdünnung bei Säuren und Basen angestellt. Es stand zu erwarten, dass die Säuren und Basen, die den maximalen Zersetzungspunkt zeigen, wo also nur eine Zersetzung des Wassers stattfindet, sich gleichmässig verhalten werden:

Tabelle 1.

Temperatur	Konzentration	Zersetzungspunkt	Temperatur	Konzentration	Zersetzungspunkt
0	$^1/_1$-n. H_2SO_4	1·69 Volt	0°	$^1/_{10}$-n. $NaOH$	1·73 Volt
55°	„ „	1·64 „	20	„ „	1·68 „
65	„ „	1·65 „	65	„ „	1·65 „
0	$^1/_{20}$-n. H_2SO_4	1·64 „	0	$^1/_{30}$-n. $NaOH$	1·72 Volt
20	„ „	1·64 „	20	„ „	1·72 „
60	„ „	1·64 „	65	„ „	1·71 „

Bei höheren Temperaturen als 65° konnte nicht gearbeitet werden, da die Schwankungen des Galvanometers dabei erheblicher wurden und demzufolge der Zersetzungspunkt zu schwierig zu finden war. Schon bei 65° waren die Messungen nicht leicht. Die Änderung des Zersetzungspunktes liegt sowohl bei H_2SO_4 wie bei $NaOH$ innerhalb der Versuchsfehler und kann jedenfalls nur geringfügig und mit steigender Temperatur abnehmend sein.

Bei Salzsäure und Oxalsäure, die niedrigere Zersetzungspunkte haben, ergab sich:

[1]) Lehrb. der allgem. Chemie (2. Aufl.), Teil II: Elektrochemie.

Tabelle 2.

Temperatur	Konzentration	Zersetzungspunkt	Temperatur	Konzentration	Zersetzungspunkt
0°	$^1/_1$-n. HCl	1·30 Volt	0°	$^1/_2$-n. $C_2O_4H_2$	1·01 Volt
20	„ „	1·27 „	20	„ „	1·00 „
60	„ „	1·25 „	60	„ „	0·96 „
0	$^1/_{10}$-n. HCl	1·49 „	0	$^1/_{10}$-n. $C_2O_4H_2$	1·14 „
20	„ „	1·44 „	20	„ „	1·06 „
60	„ „	1·47 „	60	„ „	1·01 „

Bei Oxalsäure macht sich mit steigender Temperatur eine etwas grössere Abnahme bemerkbar.

II.

1. Bei meinen bisherigen Messungen, wie überhaupt bei den meisten Messungen über Polarisation ist stets die Summe zweier Werte bestimmt worden. Es ist nun, wie Ostwald[1]) besonders hervorhebt, dringend wünschenswert, die beiden Einzelwerte kennen zu lernen, weil damit natürlich ein tieferer Einblick in den Zusammenhang der Vorgänge gewonnen wird. Ich ging also daran, die Polarisationswerte der beiden Elektroden beim Zersetzungspunkte einzeln festzustellen und bediente mich dazu der Fuchsschen Methode[2]). Meine ganze Anordnung war folgendermassen (s. Fig. 1):

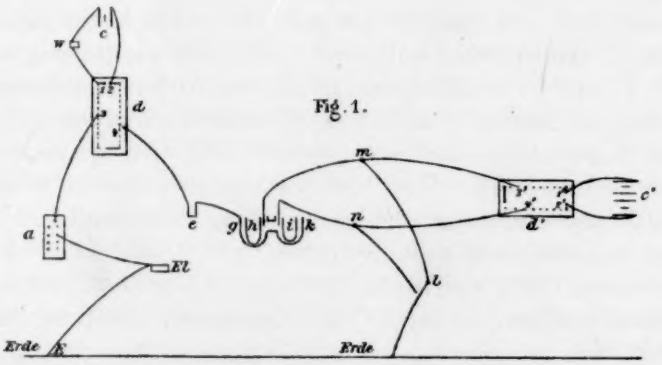


Fig. 1.

El stellt das Kompensationselektrometer[3]) dar, *a* eine Batterie von vier Einvoltelementen, *d* einen Widerstandskasten, der neun Widerstände

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) Bd. II, 971.
[2]) Pogg. Ann. **156**, 158. 1875.
[3]) Diese Zeitschr. **1**, 403; **5**, 470.

zu je 100 und 10 zu je 10 Ohm, zusammen 1000 Ohm, zwischen den beiden Schrauben 1 und 2 besass. Dem Leclanchéelement c war so viel Widerstand w beigegeben, dass seine Klemmenspannung zwischen den Punkten 1 und 2 genau 1 Volt betrug. Je nachdem nun die Stöpsel 3 und 4 gesetzt wurden, konnte jede elektromotorische Kraft von 0·01 bis 1 Volt von diesem Leclanché abgenommen werden. Wurden z. B. zwischen die beiden Stöpsel zwei Widerstände zu 100 und drei zu 10 Ohm geschaltet, so wurde das Potential 0·23 Volt abgenommen. Brauchte man höhere elektromotorische Kräfte als 1 Volt, so konnten die Voltelemente einzeln zugeschaltet werden, so dass man bis zu 5 Volt in Abständen von 0·01 Volt unter Schätzung der Tausendstel messen konnte. Die elektromotorische Kraft des Leclanchéelementes bleibt während längerer Zeit ziemlich konstant, es wurde oftmals durch Gegenschaltung eines Einvoltelementes geprüft, ob die Klemmenspannung zwischen 1 und 2 auch genau 1 Volt war, und nötigenfalls der Widerstand w geändert. E leitet zur Erde ab. e ist eine unpolarisierbare Hilfselektrode, Quecksilber überschüttet mit Quecksilberchlorür in $^1/_1$ normaler Chlorkaliumlösung[1]). $ghik$ ist eine Doppel-U-Röhre, deren beide Schenkel h und i durch einen wagerechten Kanal in Verbindung stehen. In h und i stecken die Elektroden; sie bestanden aus reinstem Platindraht von etwa 0·7 mm Dicke und 6 mm Länge, der übrige Teil des Drahtes war, soweit er in die Flüssigkeit tauchte, in eine Glasröhre eingeschmolzen. Die Elektroden stehen in Verbindung mit dem Widerstandskasten d', von gleicher Art mit dem vorher beschriebenen. Als Element c' dienten zwei Leclanché. Ihre Klemmenspannung zwischen $1'$ und $2'$ wurde vermittelst der vorher beschriebenen Messeinrichtung bestimmt. Sie betrage z. B. 2·60 Volt. Schalte ich zwischen die beiden Stöpsel $3'$ und $4'$ demnach die gesamten 1000 Ohm des Widerstandskastens, so kann ich 2·60 Volt abnehmen, schalte ich zwei Widerstände zu je 100 und drei zu je 10 Ohm zwischen, so nehme ich 0·598 Volt ab u. s. w. Jede elektromotorische Kraft von 0·026 Volt bis 2·60 Volt in Stufen von 0·026 Volt konnte also den beiden Elektroden in h und i zugeführt werden. l vermittelt die Verbindung mit Erde und Elektrometer El.

Untersuchte ich etwas Schwefelsäure und wollte bei Anwendung eines polarisierenden Stromes von bestimmter Stärke das Potential der Kathode in h gegen H_2SO_4 kennen lernen, so verband ich das Hilfselement e einerseits durch einen flüssigen Leiter mit dem andern Schenkel g

[1]) Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie (2. Aufl.) Bd. II, 972. Beschreibung und Abbildung: Ostwald, Handbuch für physico-chemische Messungen.

desselben U-Rohres, andererseits durch metallische Leitung mit Stöpsel 4, ferner m mit l. Ich mass nun vermittelst des Elektrometers die elektromotorische Kraft folgender Kombination: $Hg — KCl — H_2SO_4 — Pt_{(H)}$. Sie setzt sich aus vier Einzelwerten zusammen, nämlich aus $Hg — KCl$, $KCl — H_2SO_4$, $H_2SO_4 — Pt_{(H)}$ und $Pt_{(H)} — Hg$. Von diesen ist $Pt_{(H)} — Hg$ wegen seiner Kleinheit vollkommen zu vernachlässigen, $KCl — H_2SO_4$ fällt auch meistens kaum ins Gewicht; da auch $Hg — KCl$ nach der Methode der Tropfelektroden[1]) zu — 0·560 Volt ermittelt ist, kann man also aus dem gefundenen Summenwert den vierten Einzelwert, $Pt_{(H)} — H_2SO_4$, der eben gesucht wird, leicht erhalten. Analog wurde der Wert $Pt_{(O)} — H_2SO_4$ an der Anode erhalten, dazu wurde die Verbindung e mit g und m mit l gelöst und e mit k und n mit l hergestellt.

Zur Herstellung der Hilfselektrode e war in einem Präparatenglas von 8 cm Höhe und 2 cm Durchmesser reines Quecksilber mit einer Schicht Quecksilberchlorür und $^1/_1$-normaler Chlorkaliumlösung überschichtet. Ein doppelt durchbohrter, bequem passender Gummistopfen verschloss das Gefäss. Durch die eine Bohrung ging bis in das Quecksilber hinein ein Glasrohr, in das unten ein Platindraht eingeschmolzen war zur Vermittlung der metallischen Leitung; durch die andere Bohrung ging bis in die Flüssigkeit ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr, an das sich ausserhalb ein Gummischlauch und weiterhin ein kleines mehrfach gebogenes Glasröhrchen (etwa der Art wie Fig. 2 zeigt), beide mit normaler Chlorkaliumlösung gefüllt, schloss. Letzteres wurde in die Flüssigkeit gehängt, deren Potential gegen die Elektrode gemessen werden sollte, in Fig. 1 in den Schenkel g oder k des Doppel-U-Rohres. Nach Beendigung einer Messungsreihe wurde, um die durch Diffusion in das Ansatzstück gelangte fremde Flüssigkeit zu entfernen, der Gummischlauch kurz vor dem Glasstück durch einen Quetschhahn verschlossen, das Glasstück losgelöst, gereinigt und wieder angesetzt. Neu gefüllt wurde es in der Weise, dass man seine Öffnung in $^1/_1$-normale Chlorkaliumlösung (auf einem Uhrglase) tauchte, den Quetschhahn öffnete und durch leichtes Hineinpressen des luftdicht schliessenden Gummistopfens in das Gläschen die Luft in dem Gummischlauch und Glasröhrchen durch Chlorkaliumlösung ersetzte. War dies geschehn, so brachte man den Gummistopfen wieder in die

Fig. 2.

[1]) Ostwald, Lehrb. der allgem. Chem. (2. Aufl.) Bd. II, 944. Das negative Vorzeichen bezeichnet die Tendenz der Ionen, in den molekularen bez. atomistischen Zustand, das positive die Tendenz der Molekeln bez. Atome in den Ionenzustand überzugehen.

ursprüngliche Lage, wobei die Lösung aus dem Uhrglase aufgesogen wurde.

Was die Konstanz der Hilfselektrode anlangt, so war sie für meine Zwecke überaus genügend. Zwei auf gleiche Weise hergestellte wurden in einem Zeitraum von zwei Monaten öfters miteinander verglichen und gaben in maximo eine Differenz von 0·002 Volt gegeneinander. Die eine diente zu den Messungen, die andere nur zum Vergleich. Sie standen beide im Licht. Andere von verschiedenen im Laboratorium arbeitenden Herren benutzte Elektroden wurden den meinigen gleich gefunden.

Das Doppel-*U*-Rohr *ghik* war ca. 9 cm hoch, die Schenkel hatten 1·5 — 2 cm Durchmesser, die beiden Elektroden standen an den Öffnungen des wagerechten Kanals mit den Spitzen nach unten parallel zu einander. Nach unten hin verjüngten sich alle vier Schenkel stark. Gefahr, dass während einer Messung ein wenig Chlorkaliumlösung von der Hilfselektrode nach den Platinelektroden gelangte, war nicht vorhanden.

Die Platinelektroden wurden vor jedem Versuch ausgeglüht. Um das lästige Zerspringen der Glasröhre zu vermeiden, in die sie eingeschmolzen waren, hatte ich ihnen beistehende Form (Fig. 3) gegeben. *a* und *b* ist rotes Schmelzglas, das annähernd den gleichen Ausdehnungskoëffizienten wie Platin besitzt und deswegen zum Einschmelzen sehr geeignet ist. Nur das Stück von *b* bis zur Spitze diente als Elektrode. Die Anordnung erfüllte den beabsichtigten Zweck gut.

Fig. 3.

Zuerst stellte ich einige Messungen ohne die Hilfselektrode an. Ich verband 4 direkt mit *m*, *n* mit *l* und konnte dadurch alle vom Widerstandskasten d_1 abgenommenen Potentiale direkt mit dem Elektrometer messen. So lange nun durch die beiden Elektroden *k* und *i* kein Strom ging, musste die angewandte elektromotorische Kraft gleich der gemessenen sein, sobald aber ein Strom durchging, musste die gemessene mehr oder weniger hinter der angewandten zurückbleiben. Wenn auch mit geringerer Genauigkeit, so musste ich doch meine nach der anderen Methode ermittelten Zersetzungspunkte hier wiederfinden [1]).

[1]) Fehlt eine Zeitangabe, so hat die Messung bald nach Stromschluss, etwa in der ersten Minute stattgefunden.

Tabelle 3.

$^1/_1$-n. H_2SO_4			$^1/_1$-n. $NaCl$		
Angewandte elektromotorische Kraft in Volt	Beobachtete elektromotorische Kraft in Volt	Differenz in 0.001 Volt	Angewandte elektromotorische Kraft in Volt	Beobachtete elektromotorische Kraft in Volt	Differenz in 0.001 Volt
0·327	0·327	0	0·324	0·324	0
0·654	0·653	1	0·648	0·650	−2
0·981	0·979	2	0·972	0·972	0
1·308	1·304	4	1·298	1·297	1
1·635	1·628	7	1·622	1·619	3
			1·946	1·941	5
	1·925 nach 1′	37			
	1·937 „ 3′	25		2·249 nach 1′	21
1·962	1·941 „ 10′	21	2·270	2·252 „ 10′	18
	1·938 „ 20′	24		2·259 „ 20′	11
	1·940 „ 25′	22		2·257 „ 35′	13
	2·190 „ 1′	99		2·540 „ 1′	54
	2·200 „ 5′	89	2·594	2·551 „ 10′	43
2·289	2·210 „ 10′	79		2·550 „ 15′	44
	2·220 „ 20′	69			
	2·233 „ 80′	56			

Bei Schwefelsäure wächst die Differenz zwischen 1·635 und 1·962 stark an, früher war als Zersetzungspunkt 1·67 gefunden worden; bei *NaCl* findet zwischen 1·946 und 2·270 der Anstieg statt, der Zersetzungspunkt zu 1·98 Volt bestimmt. Bei metallausscheidenden Lösungen ist der Punkt schärfer zu finden:

Tabelle 4.

$^1/_1$-n. $CdCl_2$					
Angewandte elektromotorische Kraft in Volt	Beobachtete elektromotorische Kraft in Volt	Differenz in 0.001 Volt	Angewandte elektromotorische Kraft in Volt	Beobachtete elektromotorische Kraft in Volt	Differenz in 0.001 Volt
1·290	1·285	5	1·859	1·835	24
1·548	1·535	13	1·885	1·850	35
1·807	1·795	12	1·911	1·865	46
1·833	1·820	13	1·963	1·880	83

1·85 Volt könnte man hiernach als Zersetzungspunkt nehmen, 1·88 habe ich früher gefunden.

Erwähnen muss ich noch, dass alle benutzten Flüssigkeiten nicht ausgekocht waren, infolgedessen merkbare Konvektionsströme, die hier nichts weiter schadeten, auftreten konnten. Die verhältnismässig hohen Differenzen beim $CdCl_2$ unterhalb des Zersetzungspunktes haben, wie wir später sehen werden, eine besondere Ursache.

Diese Versuche können als eine Bestätigung meiner früheren angesehen werden.

3. Ich habe an anderer Stelle auseinandergesetzt[1]), dass die zur Zersetzung eines Elektrolyten notwendige elektromotorische Kraft abhängt 1. von der Haftintensität der Ionen, d. h. der Festigkeit, mit der an jedem Ion die elektrische Ladung haftet, und 2. von jeder physikalischen und chemischen Einwirkung, die von den Elektroden oder dem Lösungsmittel etc. auf das Ion ausgeübt wird. Könnte ich mir vollkommen indifferente[2]) Elektroden herstellen, so würde für die Ausscheidung eines Ions z. B. eines Kadmiumions, nur die Überwindung der Haftintensität nötig sein (diese kann positiv oder negativ für das einzelne Ion sein), und es steht dann nach meinen Anschauungen, d. h. bei Gleichheit der Haftintensität aller gleichartiger Ionen, zu erwarten, dass der Polarisationswert der Elektrode, auf der sich das Kadmium niederschlägt, gegen die Kadmiumsalzlösung beim Zersetzungspunkt der Lösung gerade den Wert zeigt, den metallisches Kadmium in diese Lösung gebracht zeigt.

Die Annahme verschiedenartiger Haftintensitäten würde das nicht erfordern, wir würden vielmehr zu dem Schluss kommen, dass der Zersetzungspunkt niedriger liegt. — Ein besonderer Fall liegt vor, wenn der ausgeschiedene Bestandteil entweder gasförmig oder in Wasser löslich ist. Hier ist zu berücksichtigen, dass die Elektrode in das betreffende Gas von bestimmtem Druck oder in die betreffende Lösung von bestimmter Konzentration gehüllt sein müsste. Dann müsste aber der Polarisationswert der Elektrode beim Zersetzungspunkt gleich sein der elektromotorischen Kraft, welche das Gas oder die Lösung an der Elektrode zeigt, d. h. wir müssten es hier eben mit einer umkehrbaren Reaktion zu thun haben. Vorausgesetzt ist hierbei, dass zur Spaltung einer Molekel in ihre Atome keine nennenswerte Arbeitsleistung erforderlich ist. Andernfalls haben wir es niemals mit einer umkehrbaren Reaktion zu thun.

Betrachten wir nun die Beobachtungen, die zur Klärung dieser Fragen dienen können, so scheinen sie der Annahme, dass das Potential der Kathode beim Zersetzungspunkt gleich der elektrolytischen Lösungstension des ausgeschiedenen Stoffes ist, geradezu zu widersprechen oder uns wenigstens die Möglichkeit zu entziehn, sie zu prüfen, da die Beschaffung indifferenter Elektroden unausführbar erscheint. Bei Verwendung von verschiedenen chemisch unangreifbaren Elektroden wie Platin, Kohleelektroden aus verschiedenem Material, Goldelektroden sind verschie-

[1]) Diese Zeitschr. 8, 301.

[2]) Unter indifferenter Elektrode verstehe ich eine solche, an der sich der Übergang aus dem Ionenzustand in einen andern oder umgekehrt in umkehrbarer Weise vollziehen kann.

dene Werte für die Zersetzungspunkte gefunden worden. Und ganz besonders merkwürdig ist, dass zur gerade wahrnehmbaren Zersetzung des Wassers zwischen Platinelektroden eine elektromotorische Kraft von etwa 1·70 Volt erforderlich ist, während nach den Versuchen von Peirce[1]) mit *H* und *O* beladene Platinplatten in Schwefelsäure gestellt, in maximo (wenn sie platiniert sind) 1·03 Volt geben, blanke Platinplatten zeigen kaum den halben Wert; eine gewaltige Differenz also. Bei meinen Polarisationsversuchen sind dabei die Elektroden nicht mit einer Gasschicht von entsprechendem Druck umgeben, was die Zersetzung ja bedeutend erleichtert. Aus diesem Verhalten glaubte ich mit manchen andern darauf schliessen zu dürfen, dass der molekulare Wasserstoff und auch Sauerstoff einen ganz bedeutend geringeren Energieinhalt haben als der atomistische. Dadurch würde dann der höhere Zersetzungswert des Wassers, wobei ein Übergang von Ion in Atom, während im andern Fall einer aus Molekel in Ion stattfindet, erkärt sein.

Unklarheit herrschte demnach genug, um eine eingehende Untersuchung wünschenswert erscheinen zu lassen. Die Kenntnis der Polarisationswerte der einzelnen Elektroden schien mir zum tieferen Einblick notwendig.

4. Die ersten Versuche wurden mit Schwefelsäure angestellt. Unterhalb des Zersetzungspunktes die Einzelpolarisationen zu bestimmen, hatte, wie auch zu erwarten war, keinen Erfolg. Die Werte schwankten sehr stark gegeneinander, wenn auch die Summe beider natürlich stets gleich der angewandten elektromotorischen Kraft war. Aber auch beim Zersetzungspunkt selbst war keine Konstanz vorhanden; neue Versuche gaben neue Werte, und bei weiterer Steigerung des polarisierenden Stromes wuchs sowohl die Kathoden-, wie Anodenpolarisation weiter an. Ich versuchte mir so zu helfen, dass ich einen starken Strom durch die Lösung schickte und dann, nachdem sich eine Zeit lang an der Elektrode reichlich Gas entwickelt hatte, die elektromotorische Kraft des Zersetzungspunktes (ca. 1·70 Volt) dem polarisierenden Strom gab und nun die Einzelpolarisationen mass. Hierbei bekam ich bei verschiedenen Versuchen leidlich übereinstimmende Werte, die auch meistens einige Zeit ziemlich konstant blieben:

$^1/_1$-n. H_2SO_4.

Nachdem einige Minuten der Strom von drei Leclanché durch die Lösung geleitet war, wurde die elektromotorische Kraft des polari-

[1]) Wied. Ann. 8, 98.

sierenden Stromes = 1·680 Volt gemacht. Gemessen wurde meistens die *H*- oder die *O*-Polarisation, da sich beide zu 1·680 Volt ergänzen, nur mitunter wurden beide zur Kontrolle bestimmt.

Tabelle 5.

Zeit nach Einschaltung von 1.680 Volt	$Pt_{(O)}$-Polarisation in Volt	$Pt_{(H)}$-Polarisation in Volt	Zeit nach Einschaltung von 1.680 Volt	$Pt_{(O)}$-Polarisation in Volt	$Pt_{(H)}$-Polarisation in Volt
½ Min.	+ 1·885	− 0·205	9 Min.	+ 1·900	− 0·220
1 „	1·895	0·215	11 „	1·900	0·220
2 „	1·898	0·218	15 „	1·905	0·225
6 „	1·898	0·218	17 „	1·908	0·228

Aus diesen Versuchen konnte man mit einiger Sicherheit schliessen, dass die $Pt_{(O)}$-Polarisation beim Zersetzungspunkt = + 1·90 und die $Pt_{(H)}$-Polarisation = − 0·22 Volt beträgt.

5. Weitere Versuche beschloss ich zunächst mit metallausscheidenden Lösungen anzustellen, da ich hier, wo eine Ausscheidung von fester Substanz erfolgt, auf grössere Übersichtlichkeit der Erscheinungen zu stossen hoffte. Und dies war in der That der Fall. Steigerte ich die Kraft des polarisierenden Stromes von 0 oder einer unter dem Zersetzungspunkt der betreffenden Metallsalzlösung liegenden Potentialdifferenz ausgehend, so wuchsen, wie bei der Schwefelsäure, die Polarisationswerte der Kathode wie Anode an, die jedesmalige Steigerung teilte sich im allgemeinen ungleich zwischen beide. Sobald der Zersetzungspunkt aber erreicht war, blieb der Polarisationswert der Kathode bei weiterer Steigerung fast völlig konstant, nur der der Anode erfuhr eine fortdauernde Zunahme.

Ein gutes Bild zeigen $CdSO_4$ und $CdCl_2$ (S. 343). Da nur der Polarisationswert der Kathode von Bedeutung ist, führe ich nur ihn an.

Ein fast vollkommenes Konstantbleiben der Kathodenpolarisation bei weiterer Steigerung des Primärstromes tritt in den beiden Beispielen bei 2·09 und 2·06 Volt ein, früher war von mir als Zersetzungspunkt 2·03 gefunden worden. Die zur Ausscheidung von Kadmium aus ¹/₁-n. $CdSO_4$-Lösung beim Zersetzungspunkt nötige elektromotorische Kraft berechnet sich nach mehreren Bestimmungen auf + 0·16 Volt ± 0·01.

Ähnliche zufriedenstellende Ergebnisse zeigte ¹/₁-n. $CdCl_2$. Etwa von 1·85 Volt angewandter elektromotorischer Kraft an trat Konstanz ein, früher war als Zersetzungspunkt 1·88 Volt gefunden worden. Die zur Ausscheidung von Kadmium aus ¹/₁-normaler $CdCl_2$-Lösung beim Zersetzungspunkt notwendige elektromotorische Kraft wurde = + 0·18 Volt ± 0·01 gefunden.

Tabelle 6.

$^1/_1$-n. $CdSO_4$.

I.				II.			
Angewandte elektrom. Kraft in Volt	Differenz in Volt	Polarisationswert der Kathode in Volt	Differenz in Volt	Angewandte elektrom. Kraft in Volt	Differenz in Volt	Polarisationswert der Kathode in Volt	Differenz[1] in Volt
1·830		− 0·070		1·830		− 0·045	
	0·104		*0·085*		*0·026*	− 0·065 n. 5′	*0·025*
1·934		+ 0·015		1·856		− 0·040	
	0·052		*0·040*		*0·026*	− 0·040 n. 5′	*0·025*
1·986		+ 0·055		1·882		− 0·015	
	0·052		*0·050*		*0·052*	− 0·015 n. 10′	*0·055*
2·038		+ 0·105		1·934		+ 0·040	
	0·052		*0·025*		*0·052*	+ 0·040 n. 5′	*0·050*
2·064		+ 0·130		1·986		0·090	
	0·052		*0·028*		*0·052*	0·090 n. 5′	*0·055*
2·090		+ 0·158		2·038		0·140	
	0·026		*0·004*		*0·026*	0·145 n. 5′	*0·015*
2·116		+ 0·162		2·064		0·160	
	0·026		*0·000*		*0·026*	0·163 n. 5′	*0·002*
2·142		+ 0·162		2·090		0·165	
	0·208		*0·003*		*0·052*	0·165 n. 5′	*0·000*
2·350		+ 0·165		2·142		0·165	
						0·165 n. 5′	
Nun wurde die angewandte elektromotorische Kraft vermindert; da sich etwas Kadmium schon ausgeschieden, blieb das Potential der Elektrode nahezu ungeändert:				Die elektromotorische Kraft wurde vermindert:			
2·038		0·155		2·038		0·155	
2·064		0·155				0·155 n. 5′	
2·116		0·160		2·064		0·160	
2·168		0·160				0·160 n. 5′	
2·350		0·165		2·620		0·190	
						0·180 n. 5′	
1·78		0·155					
2·038		0·155					

Für Kobalt aus $^1/_1$-normaler $CoSO_4$-Lösung wurde gefunden $+ 0.17 \pm 0.02$ Volt. Mitunter war hier die eigentümliche Erscheinung zu beobachten, dass das Kathodenpotential schon weit unter dem Zersetzungspunkt fast völlig den konstanten Maximalwert erreicht hatte, die weitere Verstärkung des polarisierenden Stromes kam dann ganz dem Anodenpotential zu statten. Ausgeprägt werden wir diese Erscheinung beim Silber wiederfinden.

Kupfer aus $^1/_1$-n. $CuSO_4$-Lösung gab $= - 0.56$ Volt ± 0.01. Eine Untersuchungsreihe setze ich her:

[1]) Die „Differenz" bezieht sich auf die nach 5′ gemessenen Werte.

Tabelle 7.

$^1/_1$-n. $CuSO_4$.			
Angewandte elektrom. Kraft in Volt	Differenz in Volt	Polarisationswert der Kathode in Volt	Differenz in Volt
0·260		— 0·290	
	0·260		0·100
0·520		— 0·390	
	0·260		0·040
0·780		— 0·430	
	0·260		0·040
0·104		— 0·470	
	0·260		0·060
1·300		— 0·530	
	0·260		0·030
1·560		— 0·560	
	0·260		0·010
1·820		— 0·570	
	0·260		0·005
2·080		— 0·575	
	0·260		0·015
2·340		— 0·590	

Der Zersetzungspunkt ist früher nicht bestimmt worden, nach Schätzung liegt er zwischen 1·40 und 1·50 Volt, was auch mit meinen jetzigen Versuchen stimmt. Der Übergang vom Anwachsen zur Konstanz ist hier, wenn auch deutlich, doch nicht mehr so charakteristisch wie bei dem positivern Kadmium.

Weiterhin wurde $^1/_1$-n. $AgNO_3$-Lösung untersucht:

Tabelle 8.

$^1/_1$-n. $AgNO_3$.	
Angewandte elektromotorische Kraft in Volt	Polarisationswert der Kathode in Volt
kleiner als 0·001	— 1·055
0·340	— 1·055 — 1·055 n. 5′
0·520	— 1·055
0·620	— 1·055
0·726	— 1·050
0·776	— 1·048
0·802	— 1·050
1·120	— 1·035

0·70 Volt war früher als Zersetzungspunkt gefunden worden. Als Mittel mehrerer Versuche ergab sich für Silber aus $^1/_1$-n. $AgNO_3$-Lösung $= -1{\cdot}055$ Volt $\pm 0{\cdot}01$.

Das Verhalten der $AgNO_3$-Lösung ist insofern interessant, als bei den meisten Versuchen, wie bei dem aufgeführten, schon bei Anwendung ganz schwacher elektromotorischer Kräfte das Kathodenpotential den gleichen Wert hat, wie beim Zersetzungspunkt, und die ganze ange-

wandte elektromotorische Kraft dem Anodenpotential zu gute kommt. Es zeigt sich darin das grosse Bestreben der Silberionen in den metallischen Zustand überzugehn.

Zink und auch Nickel zeigten ein abweichendes Verhalten. Es dauerte die Steigerung der Kathodenpolarisation auch über den Zersetzungspunkt hinaus fort, was auf die gleichzeitig erfolgende Ausscheidung von Wasserstoff zurückzuführen ist. Liess man durch eine $^1/_1$-n. $ZnSO_4$-Lösung einige Zeit einen Strom von 3 Leclanché gehn, so dass sich etwas Zink auf der Elektrode ausschied, und gab dann dem polarisierenden Strom die elektromotorische Kraft des Zersetzungspunktes, so wurde das Potential der Kathode konstant zu $+0{\cdot}515$ Volt $\pm 0{\cdot}01$ gefunden.

Zusammengestellt haben wir demnach folgende Kathodenpotentiale beim Zersetzungspunkt zu verzeichnen, wo also die erste merkbare Ausscheidung von Metall erfolgt:

Kadmium	aus	$^1/_1$-n.	$CdSO_4$-Lösung	=	$+0{\cdot}16$ Volt
„	„	„	$CdCl_2$ „	=	$+0{\cdot}18$ „
Kobalt	„	„	$CoSO_4$ „	=	$+0{\cdot}17$ „
Kupfer	„	„	$CuSO_4$ „	=	$-0{\cdot}56$ „
Silber	„	„	$AgNO_3$ „	=	$-1{\cdot}055$ „
Zink	aus	$^1/_1$-n.	$ZnSO_4$-Lösung	=	$+0{\cdot}515$ Volt.

Was stellen nun diese Werte vor? Stellen sie wirklich das Potential vor, das die betreffenden Metalle in die Flüssigkeit getaucht zeigen? Darüber können wir uns leicht Auskunft verschaffen. Ostwald[1]) hat aus den Messungen von F. Braun, A. Wright u. a. für verschiedene Metalle dieses Potential berechnet und giebt dafür folgende Werte, die zum Teil noch mit einigen Hundertsteln Volt Fehler behaftet sind:

Zink	$+0{\cdot}51$ Volt
Kadmium	$+0{\cdot}19$ „
Kupfer	$-0{\cdot}60$ „
Silber	$-1{\cdot}01$ „

Die Lösungen, in die die Metalle tauchen, enthalten je ein Molekel im Liter. Vergleicht man die Werte, so kann kein Zweifel bestehen, dass in der That die Polarisationswerte der Kathode beim Zersetzungspunkte in reines Metall ausscheidenden Lösungen gleich den Potentialen sind, die die reinen Metalle in diese Lösungen gebracht freiwillig zeigen.

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.), Bd. II, 946.

6. Die Elektroden bestanden bei den bisherigen Versuchen aus reinstem Platin; es lag nun die Frage nahe, wie sich Elektroden aus anderem Metall verhalten, ob vielleicht bei Anwendung von silbernen oder kupfernen Elektroden die Ausscheidung etwa von Kadmium bei einem andern Potential stattfindet als bei Platinelektroden. Die Erfahrung, dass der Zersetzungspunkt der Lösungen sich mit dem Wechsel der Elektroden ändert, sowie ein von O. Lehmann[1]) ausgesprochener Satz, zu dem er infolge von Beobachtungen über die Elektrolyse gemischter Lösungen gekommen war, „an einer Zinnelektrode setzt sich leichter Zinn, an einer Zinkelektrode leichter Zink an", liessen eine Vorhersage mit Sicherheit nicht zu.

Verwandt wurde als Kathode in einer $^1/_1$-n. $CdSO_4$-Lösung eine Goldelektrode (in derselben Gestalt wie die Platinelektrode), in einer $^1/_1$-n. $CdCl_2$-Lösung eine Kupferelektrode, noch überzogen mit elektrolytisch niedergeschlagenem Kupfer, in einer $^1/_1$-n. $CuSO_4$-Lösung eine Gold- und eine Silberelektrode und in einer $^1/_1$n. $AgNO_3$-Lösung eine Gold- und eine Silberelektrode. Ich setze zwei Messungsreihen her:

Tabelle 9.

$^1/_1$-n. $CdCl_2$-Lösung. Als Kathode diente eine Kupferelektrode.				$^1/_1$-n. $AgNO_3$-Lösung. Als Kathode diente eine Goldelektrode.	
Angewandte elektr. Kraft in Volt	Differenz in Volt	Polarisationswert der Kathode in Volt	Differenz in Volt	Angewandte elektrom. Kraft in Volt	Polarisationswert der Kathode in Volt
1·290		— 0·333		0·001	— 1·050 Volt n. 1′
	0·129		0·108		— 1·050 „ „ 5′
1·419		— 0·225		0·516	— 1·045 „ „ 1′
	0·129		0·123		— 1·045 „ „ 5′
1·548		— 0·102		0·645	— 1·045 „ „ 1′
	0·129		0·124		— 1·045 „ „ 5′
1·677		+ 0·022		0·774	— 1·040 „ „ 1′
	0·129		0·126		— 1·045 „ „ 5′
1·806		+ 0·148		1·032	— 1·040 „ „ 1′
	0·026		0·029		— 1·040 „ „ 5′
1·832		+ 0·167			
	0·026		0·011		
1·858		+ 0·178			
	0·026		0·000		
1·883		+ 0·178			
	0·026		0·002		
1·909		+ 0·180			
	0·052	0·180 n. 5′	0·002		
1·961		+ 0·182			

Für $CdCl_2$-Lösung wird der Kathodenwert von 1·86 Volt an konstant, mit Platinelektroden als Zersetzungspunkt gefunden 1·85 bis 1·88 V.;

[1]) Diese Zeitschr. 4, 527.

das Potential der Elektrode bei diesem Wert ist in vorliegendem Falle = + 0·18 Volt ± 0·01 gefunden worden, mit Platinelektroden = + 0·18 V. ± 0·01.

Das Potential der Kathode in der Silberlösung zeigte dauernd den Wert 1·045 Volt, mit Platinelektroden 1·055 Volt.

Die Versuche mit den andern Elektroden und Lösungen ergaben ähnliches.

Nach den eben mitgeteilten Beobachtungen kann demnach für Metallsalzlösungen, die nur Metalle (keinen Wasserstoff) ausscheiden, mit grosser Annäherung an Gültigkeit der Satz ausgesprochen werden:

Der Polarisationswert der Kathode beim Zersetzungspunkt ist gleich dem Potential, das das betreffende Metall gegenüber der Flüssigkeit zeigt; er ist unabhängig von dem Metall der Elektrode.

Die Elektrode darf natürlich nicht selbst die Lösung zersetzen.

Einige orientierende Versuche machte ich mit Kohle als Kathode. Mir stand nur ein Bogenlampenstift von ca. 8 mm Durchmesser zur Verfügung. In $CdSO_4$-Lösung trat schon weit früher Zersetzung ein, auch bekam ich nicht annähernd das Potential des Kadmiums an der Elektrode. In $AgNO_3$-Lösung bekam ich den richtigen Wert. Den Grund für das abnorme Verhalten im ersten Fall werden wir später kennen lernen.

7. Das Potential eines Metalles gegenüber der Lösung einer seiner Salze ist abhängig von der Konzentration. Es gilt die Formel

$$\pi = \frac{0{\cdot}058}{n_e} \log \frac{P}{p} \text{ Volt}^1),$$

wo π die Potentialdifferenz, P die elektrische Lösungstension des Metalles, p den osmotischen Druck der Ionen und n_e die Wertigkeit des betreffenden Metalls bedeuten. Für eine Konzentrationsänderung hat also die zugehörige Potentialänderung den Wert

$$d\pi = \frac{0{\cdot}058}{n_e} \log \frac{p_2}{p_1} \text{ Volt},$$

wo p_1 den Druck der Metallionen in der einen, p_2 den in der andern Lösung vorstellt.

Mit Änderung der Konzentration müssen sich natürlich in gleichem Masse meine Polarisationswerte beim Zersetzungspunkt ändern. In $^1/_{50}$-n. $AgNO_3$-Lösung wurde für die Kathodenpolarisation (Platinelektroden) gefunden:

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.), Bd. II, 827.

Tabelle 10. $^1/_{50}$-n. $AgNO_3$-Lösung.

Angew. elektrom. Kraft in Volt	Polarisationswert der Kathode in Volt
0·256	— 0·965 n. 1′ — 0·965 „ 5′
0·512	— 0·965 „ 1′ — 0·965 „ 5′
0·768	— 0·955 „ 1′ — 0·955 „ 5′
0·896	— 0·950 „ 1′ — 0·955 „ 5′

Der Mittelwert verschiedener Versuche war — 0·955 Volt, für $^1/_1$-n. Lösung war der Wert — 1·055 Volt gefunden, Unterschied 0·100 Volt, Nach der Formel berechnet sich der Potentialunterschied auf 0·099 V., woran noch eine unbedeutende Korrektion wegen der an der Berührungsstelle von $^1/_1$-n. $AgNO_3$ und $^1/_1$-n. KCl-Lösung (KNO_3-Lösung war zwischengeschaltet) auftretenden Potentialdifferenz anzubringen wäre.

Für $^1/_{50}$-n. $CdSO_4$-Lösung müsste der Unterschied gegenüber der $^1/_1$-n. Lösung wegen der Zweiwertigkeit der Kadmiumionen 0·049 Volt betragen. Gefunden wurden Werte, die zwischen 0·025 und 0·065 Volt als weiteste Grenzen bei verschiedenen Versuchen schwankten. Und zwar bedeuten diese Werte eine Erhöhung. Denn Kadmiummetall hat im Gegensatz zum Silber die Tendenz Ionen zu bilden.

III.

1. Da die Ergebnisse bei den Metallen an Übersichtlichkeit und Reinlichkeit wenig zu wünschen übrig lassen und ihr Verhalten den oben erörterten Anschauungen entspricht, so müssen die Abweichungen, auf die ich hingewiesen habe, an der Anode, an der vorzugsweise Sauerstoff entwickelt wird, oder auch bei Säuren, Basen und Alkalisalzen, wo an der Kathode Wasserstoff entwickelt wird, an beiden Elektroden zu suchen sein. Überall, wo eine Gasausscheidung stattfindet, scheinen sich also Unregelmässigkeiten einzustellen. Mein Streben ging nun dahin, den Zusammenhang dieser Erscheinungen zu ermitteln und, wenn möglich, die Störungen zu beseitigen, um zu zeigen, dass dann auch bei Gas ausscheidenden Lösungen dieselben einfachen Verhältnisse wie bei den Metall ausscheidenden vorhanden sind.

Bei Bestimmung des Polarisationsmaximums, also bei Anwendung hoher elektromotorischer Kräfte ist schon lange bekannt, dass sich Wasserstoff an glatten Oberflächen schwerer abscheidet als an rauhen und

infolgedessen im ersteren Falle ein höheres Maximum erzielt werden kann als in letzterem[1]). Im Gegensatz zu anderen Metallen lässt sich Palladium mit Wasserstoff schlecht polarisieren, es giebt annähernd das gleiche Potential, das in einer Gaskette mit Wasserstoff beladenes Palladium gegen Schwefelsäure zeigt.

v. Helmholtz[2]) hat darauf hingewiesen, dass auch bei der Bestimmung der unteren Grenze für die merkbare Elektrolyse des Wassers eine Schwierigkeit darin liegt, dass ganz dieselben Hindernisse der Entwicklung aufgelösten Gases in Gasblasen entgegenstehen, die sich der Bildung der ersten Dampfblasen bei Siedevorgängen widersetzen. Durch eine besondere Anordnung, indem er eine kleine Luftblase an der Oberfläche der Flüssigkeit dauernd festhielt, in die das in der Flüssigkeit gelöste Gas diffundieren konnte, suchte v. Helmholtz den Widerstand gegen die erste Blasenbildung zu vermeiden und erhielt nun als Grenze für eine sichtbare Gasentwicklung zwischen Platinelektroden 1·63—1·64 V. für einen Druck des Knallgases von 10 mm Wasser. Der höchste Wert aber, der für eine Wasserstoff-Säure-Sauerstoffkette gefunden worden ist, und zwar noch bei Atmosphärendruck, beträgt etwa 1·05 Volt, so dass zwischen diesen beiden Werten eine unerklärte Differenz von vielen Zehnteln Volt vorhanden ist,

Ich legte mir nun die Frage vor, ob nicht doch vielleicht durch die eben erwähnte Anordnung nicht alle passiven Widerstände für die Entwicklung des Gases beseitigt waren, und ob eine andere Anordnung dies thäte. Bei Palladium oder auch platinierten Platinelektroden[3]) ist für Wasserstoff, wie eben angeführt, kein passiver Widerstand zu überwinden, und eine solche mit Wasserstoff von bestimmtem Druck beladene Elektrode muss sich entschieden bei der Polarisation einer Säurelösung gegenüber wie eine Metallelektrode gegenüber einer Metallsalzlösung verhalten: beim Zersetzungspunkt muss das Potential der Elektrode gleich dem Wert sein, den die Elektrode freiwillig gegenüber der Säure zeigt. Falls das Gleiche für Sauerstoff der Fall war, was man allerdings nicht voraussehen konnte, da Sauerstoff im Palladium oder platinierten Platin nur wenig löslich ist, so musste nun der Versuch folgendes Bild liefern: Bei Anwendung einer Wasserstoff- Säure- Sauerstoffkette mit platinierten Platinelektroden, die statt des Gefässes *ghik* in Fig. 1 eingeschaltet ist, durfte bei Anwendung eines der Gaskette entgegengerichteten polari-

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.), Bd. II, 985.
[2]) Wied. Ann. **34**, 739.
[3]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.), Bd. II, 900.

sierenden Stromes, wenn seine Kraft gleich der der Gaskette war, kein Strom durch die Lösung gehn, und ich musste demnach die Summe der einzelnen Elektrodenpotentiale gleich der angewendeten elektromotorischen Kraft finden. Steigerte ich die elektromotorische Kraft des polarisierenden Stromes, so musste ein Strom durch die Lösung im Sinne des polarisierenden Stromes gehn und ich die Summe der Einzelpotentiale geringer als die angewandte elektromotorische Kraft finden; verringerte ich die Kraft des polarisierenden Stromes, so musste ein Strom im entgegengesetzten Sinne durch die Lösung gehn und ich die Summe der Einzelpotentiale höher als die Kraft des polarisierenden Stromes finden. Würden sich beide Elektroden ganz unpolarisierbar verhalten, so würde die Summe der Einzelpotentiale stets gleich dem ursprünglichen Wert sein müssen. Dies war nun von vornherein für *O* ausgeschlossen. Es war zu erwarten, dass die Wasserstoffelektrode ihren ursprünglichen Wert nahezu behielt, die Sauerstoffelektrode aber je nach ihrer grösseren oder geringeren Polarisierbarkeit grössere oder geringere Schwankungen aufweisen würde.

Versuch. [1]

Eine Wasserstoff- $^1/_1$-n. H_2SO_4-Sauerstoffkette[1]) mit platinierten Platinelektroden (Platinbleche) zeigte die elektromotorische Kraft von 1·038 Volt. Das Kathodenpotential war — 0·242, das Anodenpotential + 1·280. Schaltete ich nun einen Polarisationsstrom von wechselnder Stärke gegen, so ergab sich:

Tabelle 11.

A.

Angewandte elektrom. Kraft in Volt	Differenz in Volt	Polarisationswert der Kathode in Volt	Polarisationswert der Anode in Volt	Summe in Volt	Diff. zwischen der angew. elektrom. Kraft und Summe in Volt
1·032	0·052	— 0·242	+ 1·272	1·030	+ 0·002
0·980		— 0·243	+ 1·230 n. 1′	0·987	— 0·007
	0·077		+ 1·223 n. 5′	0·980	— 0·000
0·903		— 0·249	+ 1·190 n. 1′	0·941	— 0·038
	0·077		+ 1·175 n. 6′	0·926	— 0·023
0·826		— 0·263	+ 1·148 n. 1′	0·885	— 0·059
	0·077		+ 1·140 n. 3′	0·877	— 0·051
0·697		— 0·292 n. 1′ — 0·290 n. 6′	+ 1·102 n. 1′ + 1·095 n. 6′	0·810 0·805	— 0·113 — 0·108

[1]) S. Peirce l. c. Herr Smale ist im hiesigen Institut mit Messungen über Sauerstoff-Wasserstoffketten beschäftigt, er überliess mir freundlichst einige Elemente zu meinen Versuchen, doch sind diese Zahlen für die Potentiale vorerst nur

Tabelle 12.

B.

Elektromotorische Kraft der Gaskette = 1·023 Volt.

Angewandte elektrom. Kraft in Volt	Differenz in Volt	Polarisationswert der Kathode in Volt	Polarisationswert der Anode in Volt	Summe in Volt	Diff. zwischen angew. elektrom. Kraft und Summe in Volt
1·032		− 0·242	+ 1·270	1·028	+ 0·004
	0·052				
1·084		− 0·240	+ 1·317	1·077	+ 0·007
	0·051				
1·135		− 0·240	+ 1·360 n. 1′	1·120	+ 0·015
			+ 1·363 n. 5′	1·123	+ 0·012
	0·052				
1·187		− 0·240	+ 1·400 n. 1′	1·160	+ 0·027
			+ 1·405 n. 4′	0·165	+ 0·022
	0·103				
1·290		− 0·243	+ 1·480 n. 2′	1·243	+ 0·047
			+ 1·493 n. 3′	1·256	+ 0·034

Die Zahlen zeigen uns in der That mit genügender Deutlichkeit, dass wir hier experimentell verwirklicht haben, dass die Zerlegung und Bildung des Wassers ein umkehrbarer oder nahezu umkehrbarer Vorgang ist. Nur wenn die elektromotorische Kraft der Gaskette gleich der des polarisierenden Stromes ist, ist Ruhe vorhanden; wird letztere ein wenig gesteigert, so findet Zersetzung, wird sie ein wenig vermindert, so findet Bildung von Wasser statt. Die Wasserstoffelektrode hat dauernd einen nahezu konstanten Wert, nur als der polarisierende Strom merklich geringere Werte annahm, sich also merkliche Mengen von Wasser bilden konnten, war die Elektrode nicht mehr im stande, die Abgabe von gelöstem Wasserstoff zur Strombildung vollkommen durch neues Auflösen von gasförmigem Wasserstoff zu decken, so dass eine Konzentrationsverminderung von in der Elektrode gelöstem Wasserstoff eintrat, wodurch das Potential dieser Elektrode sinken musste. Beim Sauerstoff tritt dies viel ausgeprägter auf infolge seiner geringen Löslichkeit. Diese Eigenschaft bewirkt auch, wie erwartet, bei Steigerung des polarisierenden Stromes über die Kraft der Gaskette hinaus ein verhältnismässig so starkes Ansteigen des Potentials der Anode: Die Übersättigung der an der Elektrode gelegenen Flüssigkeitsschicht mit ausgeschiedenem Sauerstoff und die der Elektrode an gelöstem oder adsorbiertem Sauerstoff kann nicht genügend verhindert werden, und das Potential steigt; immerhin findet aber noch genügende Aufnahme von Sauerstoff aus der Lösung und Abgabe an den

angenähert — bis auf einige Hundertstel Volt — richtig, mit Feststellung der genauen Werte ist er noch beschäftigt; sie liegen etwas höher als die von Peirce gegebenen.

Gasraum statt, um schon bei geringer elektromotorischer Kraft die Wasserzersetzung deutlich darzuthun.

Ist die Elektrode so wenig lösungsfähig für das umgebende Gas, dass die Herstellung eines Gleichgewichtszustandes praktisch überhaupt nicht zu erzielen ist, so zeigt sich folgendes: Die elektromotorische Kraft der Gaskette muss weit unter dem normalen Wert liegen, entsprechend der geringen Konzentration der Gase in den Elektroden; die zur wahrnehmbaren Zersetzung des Wassers angewandte elektromotorische Kraft muss aber eine grössere sein, da die Übersättigung der Lösung an Gas[1]) hohe Werte annehmen kann, ohne dass irgend welche merkbare Aufnahme des in der Flüssigkeit gelösten Gases von seiten der Elektrode und Abgabe an den umgebenden Gasraum stattfindet. Ja, das in der Flüssigkeit gelöste Gas wird wohl überhaupt so gut wie gänzlich auf die Mitwirkung der Elektrode zur Herstellung des Gleichgewichtszustandes mit dem Gasraum verzichten müssen und direkt unter Blasenbildung in letzteren übertreten, was natürlich einen bedeutenden Arbeitsaufwand erfordert. Nachstehender Versuch sei noch zum Vergleich mit den vorigen hierhergesetzt. Zwei unplatinierte Platinelektroden waren zur Herstellung einer Wasserstoff-$^1/_1$-n. H_2SO_4-Sauerstoffkette benutzt worden; die Gaskette hatte nach einigen Tagen eine elektromotorische Kraft, die stark um etwa 0·23 Volt schwankte. Ein polarisierender Strom wurde dann wie vorhin durchgeschickt, nur wurde immer die Summe der beiden Elektrodenpotentiale bestimmt, da die Einzelpotentiale (s. S. 341) zu sehr gegeneinander schwankten.

Tabelle 13.

Angewandte elektromotorische Kraft in Volt	Beobachtete elektromotorische Kraft in Volt	Differenz in 0.001 Volt
1·024	1·024	0
1·280	1·277	3
1·536	1·533	3
1·664	1·660	4
1·792	1·785	7
1·920	1·905	15
	1·900 n. 3′	20
2·048	2·025	13
	2·040 n. 7′	8

Erst bei etwa 1·80 Volt dürfte merkbare Wasserzersetzung erfolgt sein.

[1]) Insgesamt handelt es sich natürlich nur um minimale Mengen Gas, da Wasserstoff und Sauerstoff sehr wenig löslich in Wasser sind und nur die Schicht in unmittelbarer Nähe der Elektrode in Betracht kommt.

Durch den experimentellen Nachweis, dass Wasserbildung und Wasserzersetzung umkehrbar erfolgen können, ist die Hypothese, dass Wasserstoff- und Sauerstoffatom einen von den Molekeln beträchtlich verschiedenen und zwar grösseren Energieinhalt besitzen, sehr unwahrscheinlich geworden. Es darf als wahrscheinlich angenommen werden, dass für andere Gase dasselbe gilt. Die Wirkung in statu nascente ist deshalb nicht intensiver, sondern nur schneller. Keine wesentlich grössere chemische Energie steht dem Atom zur Verfügung, nur die Möglichkeit ist ihm gegeben, in kurzer Zeit chemische Wirkungen zu stande zu bringen, die molekulare Gebilde nur mit Hilfe katalytisch[1]) wirkender Körper in endlicher Zeit auszuüben vermögen.

2. Aus der Thatsache, dass, wie sich in meiner früheren Arbeit ergeben hat, die Zersetzungspunkte der Basen und Säuren zwischen Platinelektroden einen sehr angenähert gleichen Maximalwert, nämlich den Zersetzungspunkt des Wassers zeigen, folgt unmittelbar, dass sämtliche Säuren und Basen in der Wasserstoff-Sauerstoffkette sich ebenso wie Schwefelsäure verhalten müssen, also auch die Gaskette unabhängig von dem Elektrolyt nahe dieselbe elektromotorische Kraft zeigen muss; zu letzterem Schluss ist Ostwald auf anderem Wege gelangt[2]). Versuche mit H_3PO_4 und $NaOH$ bestätigten dies, sie zeigten ein der Schwefelsäure ganz analoges Verhalten. Ebenso folgt aus meinen früheren Versuchen und der Annahme primärer Wasserzersetzung, dass die elektromotorische Kraft der Gaskette unabhängig von der Konzentration des Elektrolyts sein muss. Die Werte der Einzelelektroden sind jedoch in einer jetzt vermittelst der Nernstschen Theorie absehbaren Weise von den Elektrolyten sowie der Verdünnung abhängig. Da Herr Smale mit derartigen Messungen beschäftigt ist, gehe ich nicht näher darauf ein. Nur auf eine hübsche Übereinstimmung möchte ich hinweisen. In meiner früheren Arbeit habe ich an die eine Elektrode $^1/_1$-n. Natronlauge, an die andere $^1/_1$-n. Säurelösung z. B. HNO_3 gethan, den polarisierenden Strom von Säure zu Basis geleitet und den Zersetzungspunkt bestimmt. Wurde von diesem Zersetzungspunkt der der reinen Säure abgezogen, so blieb im Mittel 0·77 Volt übrig. Arrhenius[3]) hat gezeigt, dass man aus diesem Wert den Dissociationsgrad des Wassers bestimmen kann. 0·77 Volt ist die elektromotorische Kraft, die ich mehr aufwenden muss, um *H*-Ionen aus der Natronlauge anstatt aus der

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.), Bd. II, 515.
[2]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.), Bd. II, 895.
[3]) Diese Zeitschr. **11**, 825.

Säurelösung in Freiheit zu setzen. Denselben Wert muss ich, da durch die passiven Widerstände, die bei diesen Bestimmungen vorhanden sind, zwar die beiden Zersetzungswerte verschoben sind, für die Differenz aber die Verschiebung verschwindet, erhalten, wenn ich die Differenz zwischen den beiden Potentialen bilde, die eine mit Wasserstoff beladene Platinelektrode einmal gegen Natronlauge (oder *KOH*), das andere Mal gegen eine starke Säure freiwillig zeigt. Nach Mitteilung von Hrn. Smale ist der eine Wert + 0·520 Volt, der andere — 0·240 Volt, Differenz = 0·760 Volt.

Bei Anwendung einer Wasserstoff-Sauerstoffkette muss natürlich auch für Säuren, deren Zersetzungspunkt ich früher kleiner als etwa 1·05 V., dem umkehrbaren Wasserzersetzungs- und Bildungspunkt, gefunden habe, der Zersetzungspunkt bei 1·05 Volt liegen, nur wird in diesem Fall bei Verstärkung des polarisierenden Stromes über die Kraft der Gaskette hinaus nicht nur Sauerstoff, sondern auch *Br* ausgeschieden werden. Und zwar wird sich das Verhältnis der Mengen nach dem Grade der Polarisierbarkeit der Elektrode durch die einzelnen Stoffe richten. Nehme ich etwa eine Wasserstoff-Salzsäure-Chlorkette, deren elektromotorische Kraft nach Peirce[1]) etwa 1·50 Volt beträgt, und schalte einen etwas stärkeren polarisierenden Strom entgegen, so würden Chlor und Sauerstoff ausgeschieden werden. Durch lokale Einwirkungen, die ebenfalls von Herrn Smale studiert werden, finden jedoch Störungen statt.

3. Die in den letzten Abschnitten ermittelten Thatsachen verbreiten weiterhin Licht über einige bisher dunkle Punkte. Schon früher[2]) war es mir aufgefallen, dass Zink-, Kadmium-, Kobalt- und Nickelsalze einen so hohen Zersetzungspunkt zeigen und besonders Zinksalze einen höheren als die Alkalisalze. Da die Theorie damals noch wenig entwickelt war, konnte ich mich mit der Annahme beruhigen, dass in diesem Fall aus dem Grunde kein Wasserstoff ausgeschieden wird, weil das bei seiner Ausscheidung gebildete Zinkhydroxyd gegen die am andern Pol entstandene Säure möglicherweise eine dem polarisierenden Strome entgegenwirkende elektromotorische Kraft gäbe, die grösser ist als die von Alkalilauge gegen Säure erzeugte, so dass gerade noch Wasserstoff leichter als Zink ausgeschieden werden konnte. Diese Erklärung ist jetzt nicht mehr haltbar. Wenn keine sekundären Produkte bei der Elektrolyse der Alkalisalze gebildet würden, so müssten sie den gleichen Zersetzungspunkt zeigen, wie die Säuren und die Basen. Denn das Produkt der *H*- und *OH*-Ionen in wässrigen Lösungen muss stets kon-

[1]) l. c. [2]) Diese Zeitschr. 8, 322.

stant sein, zur Zerlegung des Wassers also stets die gleiche elektromotorische Kraft gehören, nur die Einzelpotentiale der beiden Elektroden gegenüber der Lösung ändern sich. Dadurch, dass sich jedoch an der Elektrode, an der Wasserstoff ausgeschieden wird, Alkalilauge, an der andern, an der die OH-Ionen ausgeschieden werden, Säure bildet, wird die Menge der H-Ionen an der ersten, die der OH-Ionen an der zweiten Elektrode vermindert, so dass zur Zersetzung der Lösung nun eine grössere elektromotorische Kraft benötigt wird. Da Zinkhydroxyd nur spurenweise löslich ist, könnte durch seine Entstehung die Elektrolyse niemals so erschwert werden als durch die Entstehung von Alkalilauge, und vom Standpunkt der primären Wasserzersetzung aus wäre Ausscheidung von Wasserstoff bei Elektrolyse der Zinksalze zu erwarten.

Da wir schon gesehen haben, von wie grossen Zufälligkeiten die Ausscheidung von Wasserstoff bei einer bestimmten elektromotorischen Kraft abhängig ist, so kam mir der Gedanke, ob nicht zuerst Spuren von Wasserstoff sich unterhalb des Zersetzungspunktes ausgeschieden haben, das dadurch gebildete Zinkhydroxyd die Elektrode umkleidet habe und nun an dieser veränderten Elektrode die Ausscheidung von Wasserstoff so erschwert ist, dass ich erst der Elektrode das Potential des Zinks geben muss, um deutliche Zersetzung der Lösung zu bekommen. Auch bei Kadmium-, Nickel- und Kobaltsalzen war Ähnliches anzunehmen. Die auf Seite 339 gemachte Beobachtung, dass bei $CdCl_2$ die gemessene elektromotorische Kraft hinter der angewandten unterhalb des Zersetzungspunktes beträchtlicher zurückbleibt als z. B. bei H_2SO_4, schien dafür zu sprechen, dass schon eine ganz geringe Ausscheidung von Wasserstoff statthat.

Die Wasserstoff-Sauerstoffkette gewährte mir nun wiederum die Möglichkeit, die Zulässigkeit meiner Annahme zu prüfen. Benutzte ich als Elektrolyten dieser Kette z. B. Zinksulfat und Kadmiumsulfat und stellte die gleichen Versuche wie mit H_2SO_4 an, so mussten beide Salze annähernd gleiche Zersetzungspunkte zeigen — bei meinen früheren Versuchen lagen sie etwa 0·3 Volt auseinander — und auch das Potential der beiden Wasserstoffelektroden musste annähernd gleich und bedeutend niedriger sein als das einer Kadmiumelektrode gegenüber Kadmiumsulfat und das einer Zinkelektrode gegenüber Zinksulfat zum Zeichen dafür, dass keine Ausscheidung von Metall, sondern nur von Wasserstoff stattfindet. Dass in diesem Fall das gebildete unlösliche Metallhydroxyd auf die Lösungsfähigkeit der Elektrode irgendwie Einfluss üben könnte, erschien wohl unwahrscheinlich.

Die Versuche ergaben:

$^1/_1$-n. $CdSO_4$.

A.

Potential der H-Elektrode $-0{\cdot}085$,
„ „ O-Elektrode $+1{\cdot}070$,
Elektromotorische Kraft der Gaskette $0{\cdot}985$.

Angewandte elektrom. Kraft in Volt	Differenz in Volt	Polarisationswert der Kathode in Volt	Polarisationswert der Anode in Volt	Summe in Volt	Diff. zwischen angew. elektrom. Kraft und Summe in Volt
0·973		−0·085	+1·060 n. 1′	0·975	−0·002
	0·051		+1·060 n. 8′	0·975	−0·002
1·024		−0·080	+1·080 n. 1′	1·000	+0·024
	0·051		+1·090 n. 11′	1·010	+0·014
1·075		−0·075	+1·120 n. 1′	1·045	+0·030
	0·051		+1·135 n. 7′	1·060	+0·015
1·126		−0·070	+1·160 n. 1′	1·090	+0·036
	0·051		+1·170 n 6′	1·100	+0·026
1·177		−0·065	+1·195 n. 1′	1·130	+0·047
	0·051		+1·210 n. 6′	1·145	+0·032
1·228		−0·060	+1·230 n. 1′	1·170	+0·058
	0·052		+1·240 n. 7′	1·180	+0·048
1·280		−0·055	+1·265 n. 1′	1·210	+0·070
			+1·280 n. 8′	1·225	+0·055

B.

Elektromotorische Kraft der Gaskette $= 1{\cdot}000$ Volt.

0·998		−0·080	+1·080 n. 1′	1·000	−0·002
	0·051		+1·080 n. 5′	1·000	−0·002
0·947		−0·080	+1·055 n. 1′	0·975	−0·028
	0·051		+1·045 n. 8′	0·965	−0·018
0·896		−0·085	+1·025 n. 1′	0·940	−0·044
	0·051		+1·010 n. 7′	0·925	−0·029
0·845		−0·090	+0·990 n. 1′	0·900	−0·055
	0·077		+0·980 n. 5′	0·890	−0·045
0·768		−0·100 n. 1′	+0·955 n. 1′	0·855	−0·087
		−0·105 n. 17′	+0·940 n. 7′	0·840	−0·072
			+0·930 n. 17′	0·830	−0·062

Die Versuche entsprechen den Erwartungen. Wir haben es auch hier mit dem umkehrbaren Vorgang der Wasserbildung und Zersetzung zu thun, nur treten gegenüber den Säuren und Basen einige Komplikationen auf durch die an den Elektroden gebildeten Produkte. Aus diesem Grunde liegt auch die elektromotorische Kraft dieser Gaskette etwas niedriger als bei Anwendung von Säuren[1]). Das Potential der

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.), Bd. II, 898.

$^1/_1$-n. $ZnSO_4$.

A.

Potential der H-Elektrode $-0{\cdot}040$,
„ „ O-Elektrode $+1{\cdot}015$,
Elektromotorische Kraft der Gaskette $0{\cdot}975$.

Angewandte elektrom. Kraft in Volt	Differenz in Volt	Polarisationswert der Kathode in Volt	Polarisationswert der Anode in Volt	Summe in Volt	Diff. zwischen angew. elektrom. Kraft und Summe in Volt
0·973		$-0{\cdot}040$	$+1{\cdot}015$ n. 10′	0·975	$-0{\cdot}002$
	0·051				
1·024		$-0{\cdot}030$	$+1{\cdot}020$ n. 1′	0·900	$+0{\cdot}034$
			$+1{\cdot}035$ n. 7′	1·005	$+0{\cdot}019$
	0·051				
1·075		$-0{\cdot}030$	$+1{\cdot}050$ n. 1′	1·020	$+0{\cdot}055$
			$+1{\cdot}060$ n. 6′	1·030	$+0{\cdot}045$
	0·051				
1·126		$-0{\cdot}025$	$+1{\cdot}075$ n. 1′	1·050	$+0{\cdot}076$
			$+1{\cdot}080$ n. 7′	1·055	$+0{\cdot}071$
	0·052				
1·178		$-0{\cdot}015$	$+1{\cdot}100$ n. 1′	1·085	$+0{\cdot}093$
			$+1{\cdot}110$ n. 6′	1·095	$+0{\cdot}083$

B.

Elektromotorische Kraft der Gaskette $= 0{\cdot}985$ Volt.

0·998		$-0{\cdot}030$	$+1{\cdot}025$ n. 10′	0·995	$+0{\cdot}003$
	0·051				
0·947		$-0{\cdot}035$	$+1{\cdot}010$ n. 1′	0·975	$-0{\cdot}028$
			$+1{\cdot}000$ n. 7′	0·965	$-0{\cdot}018$
	0·051				
0·896		$-0{\cdot}040$	$+0{\cdot}985$ n. 1′	0·945	$-0{\cdot}049$
			$+0{\cdot}975$ n. 11′	0·935	$-0{\cdot}039$
	0·051				
0·845		$-0{\cdot}050$	$+0{\cdot}960$ n. 1′	0·910	$-0{\cdot}065$
			$+0{\cdot}955$ n. 8′	0·905	$-0{\cdot}060$

H-Elektrode ist beim Zersetzungspunkt $-0{\cdot}03$ bis $-0{\cdot}085$ Volt, das einer Kadmium-Elektrode in $CdSO_4 = +0{\cdot}17$ Volt, das einer Zink-Elektrode in $ZnSO_4 = +0{\cdot}51$ Volt. Dass auch Kobalt- und Nickelsalze, deren Zersetzungspunkte früher gleich denen der Kadmiumsalze gefunden waren, sich analog verhalten, bedarf wohl keines weiteren Nachweises.

Die früher erwähnte Beobachtung, dass bei Anwendung eines Kohlenstabes als Kathode $CdSO_4$-Lösung einen viel niedrigeren Zersetzungspunkt als zwischen Platin-Elektroden zeigt, ist nun unschwer zu verstehen. Die Kohle verhält sich infolge ihrer Fähigkeit Gase zu lösen ähnlich wie platiniertes Platin, und es kann nun schon bei bedeutend geringerer elektromotorischer Kraft, als zur Ausscheidung von Kadmium nötig ist, Ausscheidung von Wasserstoff stattfinden.

Zusammenfassung.

Beim Zersetzungspunkt der metallausscheidenden Lösungen wird der Polarisationswert der Kathode gleich dem elektrolytischen Lösungsdruck des betreffenden Metalls, den es gegenüber dieser Lösung zeigt; der Polarisationswert ist unabhängig von dem Metall der Elektrode und scheint, wie der Versuch mit Kohle in $AgNO_3$-Lösung andeutet, überhaupt vom Material der Elektrode nicht abzuhängen. Die zahlreichen Störungen und Unregelmässigkeiten, die diese einfachen Beziehungen bei früheren Untersuchungen nicht zutage treten liessen, rühren von den bei der Elektrolyse sich entwickelnden Gasen her, denn die zu ihrer Ausscheidung nötige elektromotorische Kraft ist in hohem Masse von der Natur und Beschaffenheit der Elektrode abhängig. Aber auch hier liess sich durch geeignete Versuchsanordnung zeigen, dass dieselben einfachen Verhältnisse wie bei den Metallsalzlösungen beobachtet werden können; es konnte experimentell nachgewiesen werden, dass Zersetzung und Bildung des Wassers ein umkehrbarer Vorgang ist. Die befremdende Thatsache, dass für gewöhnlich aus Lösungen von Zink, Kobalt-, Nickel- und Kadmiumsalzen Metall und kein Wasserstoff ausgeschieden wird, fand eine Deutung; es wurde weiter gezeigt, dass unter besonderen Umständen in der That nur Wasserstoff und kein Metall an der Kathode bei Elektrolyse dieser Salze auftritt.

Die Annahme, dass den Gasatomen ein merklich grösserer Energieinhalt zuzusprechen ist, als den Molekeln, erscheint nicht mehr haltbar. Erstere führen chemische Wirkungen mit grösserer Reaktionsgeschwindigkeit aus, die die Molekeln in annäherndem Masse nur durch katalytisch wirkende Stoffe bekommen. Hauptsächlich zwei verschiedene Trägheitszustände der Materie mit annähernd dem gleichen Energieinhalt werden durch Atome und Molekeln dargestellt.

Es ist endlich noch darauf hinzuweisen, dass der von mir gebrauchte Begriff der Haftintensität der Ionen, wie aus den Ergebnissen ersichtlich ist, stets die gleiche, aber mit entgegengesetztem Vorzeichen versehene Grösse bezeichnet, die Nernst die elektrolytische Lösungstension genannt hat. Allen Gesetzmässigkeiten, die er für diese festgestellt hat, ist natürlich auch jene unterworfen.

Leipzig, physik.-chem. Laboratorium, Juli 1893.

Die Gleichgewichte von Lösungen zweier oder dreier Bestandteile mit festen Phasen: Komponenten, binäre und ternäre Verbindungen, in ihrem Zusammenhang dargestellt[1]).

Von

H. W. Bakhuis Roozeboom.

(Mit 21 Textfiguren.)

Herr van Rijn van Alkemade hat vor kurzem[2]) gezeigt, wie man nach der von Gibbs in seinen thermodynamischen Studien angegebenen Methode zur geometrischen Veranschaulichung der thermodynamischen Eigenschaften eines Systems aus mehreren Phasen bestehend die wichtigsten bis jetzt beobachteten Gleichgewichtsfälle von Lösungen zweier oder dreier Bestandteile mit festen Phasen übersichtlich darstellen kann.

Er hat sogar bei dieser Untersuchung einzelne neue Gleichgewichtszustände als theoretisch mögliche aufgefunden und dadurch den grossen Nutzen dieser Methode bewiesen, die für heterogene Gleichgewichte bis jetzt nicht ausgearbeitet war.

Umgekehrt hat nur das genauere Studium der letzten Jahre über die heterogenen Gleichgewichte, speziell von Lösungen mit festen Phasen, schliesslich die Verwertung dieser bei Gibbs sehr allgemein gehaltenen Methode möglich gemacht.

Welchen wichtigen Fortschritt diese gegenseitige Beeinflussung von Theorie und Experiment verspricht, wird sich auch aus dieser Abhandlung zeigen. Sie wurde veranlasst durch eine gemeinschaftlich mit Herrn Schreinemakers ausgeführte Arbeit über die Gleichgewichte der Lösungen aus H_2O, HCl und Fe_2Cl_6 neben festen Phasen. Die Resultate dieser Arbeit, wiewohl teilweise den Erwartungen entsprechend, brachten im ganzen eine so grosse Fülle von Thatsachen und eine solche Kompliziertheit der Verhältnisse zu Tage, dass die genannte Methode

[1]) Die Hauptpunkte dieser Abhandlung sind bereits mitgeteilt in der Sitzung der königl. Akad. der Wissensch. zu Amsterdam: 24. Dez. 1892.

[2]) Diese Zeitschr. 11, 289. 1893.

als theoretischer Führer unentbehrlich wurde, um die Arbeit zu vervollständigen.

Bei ihrer erneuerten Betrachtung zeigte es sich, dass sich in Herrn van Rijns Abhandlung einzelne allgemeine Beziehungen vorfinden, welche besser hervorgehoben werden sollen, und dass sie in einigen Hinsichten eine merkliche Ausbreitung erlaubt. Ich glaube dabei zu einem vorläufigen Abschluss kommen zu können, indem sich die am meisten typischen Gleichgewichtsfälle mittels der geometrischen Potentialmethode bei den Systemen zweier Bestandteile bereits übersehen lassen; während bei Systemen dreier Bestandteile durch die Wahl einer geeigneten Darstellung dieselbe Methode genügend viele Fälle abzuleiten erlaubt, dass die überaus grosse Anzahl denkbarer Kombinationen von Gleichgewichten in dasselbe Schema leicht eingetragen werden können, wenn sie später durch Beispiele erläutert werden möchten.

Die Mitteilung unserer Versuche wird später erfolgen. Sie wären ohne vorangehende theoretische Erläuterung schwierig zu beschreiben.

A. Systeme zweier Bestandteile.

Betreffs dieser Systeme hat Herr van Rijn die Funktion ζ von Gibbs, das thermodynamische Potential bei konstantem Druck und konstanter Temperatur, als Ordinate gewählt in einem rechtwinkligen Koordinatensystem, wo die Abscissen die Zusammensetzung der Phasen bestimmen.

Hinsichtlich der Übereinstimmung mit der Darstellung, welche ich für die Systeme dreier Bestandteile wählen will, erachte ich es als nützlich, eine dritte und vorwärts gerichtete Temperaturaxe hinzuzufügen. Statt der ζ-Kurve für Lösungen verschiedener Zusammensetzung bei einer bestimmten Temperatur erhalten wir in dieser Weise eine ζ-Fläche für verschiedene Temperaturen (aber bei gleichbleibendem Druck). Für jede dieser Temperaturen können wir die Berührungspunkte der Tangenten bestimmen, gezogen aus den Punkten, welche die ζ-Werte einer oder der anderen festen Phase angeben. Die Projektionen dieser Berührungspunkte auf der horizontalen Ebene werden dann die Zusammensetzungen der mit diesen Phasen koëxistierenden Lösungen bei den verschiedenen Temperaturen angeben, also die Kurven der gesättigten Lösungen bilden.

Eine zweite Änderung betrifft die Darstellung der Zusammensetzung der Phasen. Herr van Rijn (indem er hauptsächlich die Systeme aus Wasser und Salz betrachtete) bestimmte die Zusammensetzung einer

festen oder flüssigen Phase durch die Menge Wasser, welche mit einem Molekül des Salzes vereinigt ist. Da aber meistens die Löslichkeitsbestimmungen viel leichter fortgesetzt werden können bis auf Eis als feste Phase, als bis auf wasserfreies Salz, und daher die wasserreichen Lösungen hervorragend auftreten, würde die reziproke Darstellung für die Systeme Salz und Wasser den Vorzug verdienen vor der seinigen. Beide Darstellungen haben aber das Übel, dass die Potentialkurve sich in der einen Richtung bis ins Unendliche erstreckt, so dass, wenn eventuell das ganze Gebiet der gesättigten Lösungen bestimmbar ist, dieses in einer endlichen Figur nicht zum Ausdruck gelangen kann.

Ich erachte es deshalb besser, wie Gibbs auch ursprünglich angiebt, die Zusammensetzung so auszudrücken, dass als Einheit einer Phase angenommen wird eine Quantität, welche auf $1-x$ (oder $100-x$) Mol. des Bestandteils A, x Mol. des Bestandteils B enthält. Die Potentialkurve der Lösungen erstreckt sich jetzt für jede Temperatur (Fig. 1) zwischen den Axen Az_1, und Bz_2, deren Entfernung gleich 1 (oder 100). In ähnlicher Weise, wie Herr van Rijn abgeleitet hat, dass die Potentialkurve die eine Axe berührt, wird man zeigen können, dass sie die zweite in einem Punkte z_2 berührt, dessen Höhe gleich dem Potential für ein Molekül des Körpers B im flüssigen Zustande. Wenn nun die Lösungen in allen Verhältnissen stabil sind, muss weiter die Kurve im allgemeinen die konvexe Gestalt haben, wie $z_1\, r\, z_2$. Bei dieser Darstellung sind die beiden Komponenten A und B gleichberechtigt, und verschwindet daher gänzlich der falsche Anschein, nach welchem einer der Bestandteile vorzüglich als Lösungsmittel, der andere als Gelöstes aufgefasst wird.

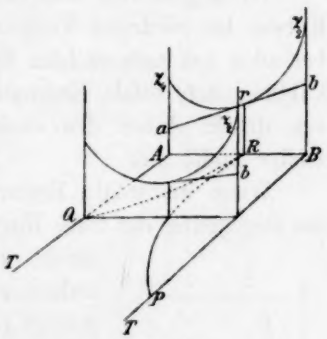


Fig. 1.

Wenn hier als feste Phasen im einfachst möglichen Fall nur die beiden Komponenten bestehen, so müssen für jede Temperatur die Vertikalen Aa und Bb gleich den Potentialwerten der festen Phasen genommen werden und aus a und b Tangenten an die Lösungskurve gelegt werden. Die Projektionen der Berührungspunkte werden dann die beiden Löslichkeitskurven bilden. Bei der erwähnten Darstellung sind diese enthalten innerhalb des Streifens ABT von der Breite 1 (oder 100).

In der Richtung der steigenden Temperaturen werden sich die Kurven ausdehnen bis zu den Schmelzpunkten von B und A: T_P und T_Q.

Daselbst fallen b und z^2 oder a und z^1 zusammen. In der Richtung der sinkenden Temperaturen werden die Kurven sich ausdehnen bis T_R, wo die Tangenten aus a und b zusammenfallen und deshalb nur ein Berührungspunkt r und eine Lösung R besteht. Diese ist die sogen. kryohydratische Lösung. Bei noch niedrigeren Temperaturen würde dann die Linie ab unterhalb der Lösungskurve verlaufen, was sagen wollte, dass die Mischung der beiden festen Phasen das stabile System bildet.

Bei der schematischen Fig. 1 ist angenommen, dass die Abscissen der Berührungspunkte der Tangenten aus a und b, respektive von AT und BT ab gerechnet, sich vergrössern. Unweit der Schmelztemperatur ist dies sicher der Fall, bei grösserer Temperaturerniedrigung ist der umgekehrte Fall nicht ausgeschlossen, weil die Verschiebung der Berührungspunkte der Tangenten mit der Temperatur sowohl von der Formänderung der Kurve $z_1 z_2$ als von der Änderung der Potentialwerte aA und bB abhängig ist.

Im allgemeinen scheint aber ein Begegnungspunkt R der beiden Kurven bei niedriger Temperatur zu bestehen, da nach der Erfahrung bei allen gut untersuchten Systemen zweier Stoffe bei genügender Abkühlung stets totale Erstarrung eintritt. Figur 1 mit den beiden Kurven drückt daher den einfachsten Typus der Löslichkeitsverhältnisse zweier Stoffe aus.

Wenn die totale Erstarrung nicht möglich gemacht wird durch die Begegnung der zwei Kurven PR und QR, so kann sie möglich gemacht werden durch die Einschaltung einer oder mehrerer Kurven zwischen beiden. Herr van Rijn hat gezeigt (l. c. S. 300), wie man auch mit der graphischen Potentialmethode in sehr einfacher Weise demonstriert, dass jede Verbindung $A_m B_n$ eine Löslichkeitskurve giebt, welche aus zwei sich im Schmelzpunkte der Verbindung begegnenden Ästen besteht. Bestände daher nur eine solche Verbindung, so würde Fig. 2 das allgemeine Bild der Lösungsverhältnisse darstellen.

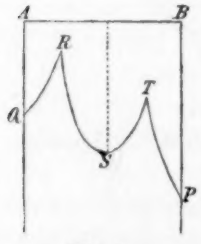


Fig. 2.

Wir haben dann zwei kryohydratische Punkte bekommen, wo die Lösung erstarrt zu einem Gemisch der beiden festen Körper, deren Kurven sich in diesen Punkten begegnen. Mittels der graphischen Potentialmethode (s. van Rijn S. 305) zeigt man leicht, dass diese Erstarrung unter Wärmeentbindung stattfindet.

Wenn mehrere Verbindungen $A_m B_n$ bestehen, treten mehrere Kurven

wie RST zwischen den Kurven für die beiden Komponenten auf (Fig. 3). Wir wollen sie mit dem gemeinschaftlichen Namen Mittelkurven bezeichnen und die Kurven für die Komponenten Seitenkurven nennen; letztere haben immer nur einen Ast. Für jede zutretende Mittelkurve ist die Anzahl kryohydratischer Punkte um eins vermehrt. Das schönste Beispiel dieser Art hat sich bei meiner Untersuchung über die Eisenchloridhydrate[1]) ergeben. Zu meiner Übersicht ähnlicher Fälle (diese Zeitschr. **10**, S. 487) können jetzt noch mehrere Beispiele hinzugefügt werden aus Herrn Pickerings Untersuchungen über Systeme aus Aminen oder Alkalien und Wasser[2]).

Die Lage der aufeinanderfolgenden Schmelzpunkte Q, S, $U \ldots P$ und kryohydratischen Punkte R, T, $\ldots$ V bietet in den untersuchten Beispielen bereits viel Verschiedenheit. Grössere Anhäufung von Material kann vielleicht Licht werfen auf den Zustand binärer Lösungen bei grossen Konzentrationen.

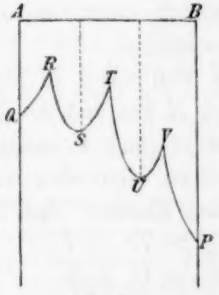


Fig. 3.

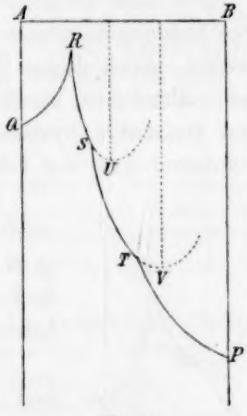


Fig. 4.

Bei den betrachteten Beispielen traten stets verschiedene Äste zweier Lösungskurven zusammen. Dieser Zusammenhang kann aber auch anders werden, wenn für eine oder mehrere der Verbindungen von A und B nur eine der beiden Kurvenäste existenzfähig ist und also die analogen Äste zweier Mittelkurven oder einer Mittel- und einer Seitenkurve zusammentreffen. Herr van Rijn hat diesen Fall graphisch-thermodynamisch beleuchtet für Systeme aus Wasser und Salz, wobei er vielfach auftritt. Fig. 4 giebt davon eine Darstellung, wenn A Wasser

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 477. 1892.
[2]) Journ. Chem. Soc. **63**, 141 und 890. 1893.

und B das Salz vorstellt. Bei diesen Systemen treten nämlich diejenigen Äste der Mittelkurven vorzüglich auf, welche die wasserreicheren Lösungen der Hydrate darstellen. Ihre Schmelzpunkte U und V und die anderen Äste sind dann nicht existenzfähig. Die Lage dieser labilen Kurventeile ist in der Figur punktiert gezeichnet. Da jede Kurve nach der Richtung der AB-Axe diejenigen Lösungen umschliesst, welche übersättigt sind in Bezug auf die feste Phase der Kurve, so liegen alle labilen Kurventeile einer Phase innerhalb des übersättigten Gebietes für die nächstfolgende feste Phase. Daraus würde auch hervorgehen, dass, wenn die Kurvenäste für die wasserreicheren Lösungen einander schneiden, die Schmelzpunkte der festen Phasen stets höher werden, wenn man von höheren zu niedrigeren Hydraten und zum anhydrischen Salze übergeht:

$$T_v < T_V < T_P. \qquad (1)$$

Was die Umwandlungen in den Schneidepunkten anbelangt, so hat man bei Wärmezufuhr

$$v \rightarrow V + S, \qquad (2)$$

wenn man durch diese Buchstaben die festen Phasen und Lösungen andeutet, deren Zusammensetzungen durch die Abscissen dieser Punkte angegeben werden. Auch dieses Resultat wäre nach der graphischen Potentialmethode abzuleiten, ähnlich wie für die Punkte R, T, Fig. 2.

Bei den genannten Systemen liess sich nun auch ein Zusammentreten der anderen Äste der Lösungskurven denken.

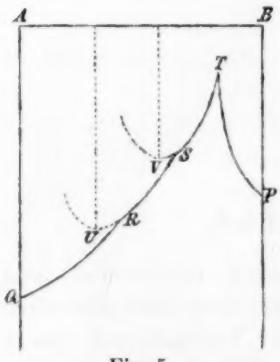


Fig. 5.

Ein solcher Fall käme in Figur 5 zum Ausdruck, wo in R Eis und das Hydrat U, in S die Hydrate U und V zusammentreten in Lösungen, welche salzreicher sind als die betreffenden festen Phasen. Man hat jetzt

$$T_Q > T_v > T_V \qquad (3)$$

und

$$V \rightarrow U + S. \qquad (4)$$

Es bleibt aber willkürlich, welche der beiden Äste man als ersten oder zweiten auffasst. Dies erhellt am besten, wenn man in Fig. 5 die beiden Komponenten umwechselt. Fig. 5 wird dann Figur 4 gleich und mit der Umkehrung der Reihenfolge der festen Phasen und der Kurven verschwindet auch der Unterschied zwischen den Ungleichungen (1) und (3) und (2) und (4).

Welche Kurvenäste bei einem gegebenen System bevorzugt sind, hängt nahe zusammen mit den Schmelzpunkten der Komponenten. Übersieht man nämlich die bis jetzt studierten Beispiele, so scheinen immer die Lösungen mit einem Überschuss des am leichtesten schmelzbaren

Bestandteils am häufigsten aufzutreten. Bei den Systemen aus Wasser, Salzen und Alkalien sind das die wasserreicheren Lösungen, und die Beobachtungen haben gelehrt, dass neben Hydraten entweder nur wasserreichere Lösungen auftreten, oder sonst der Ast der wasserärmeren Lösungen die geringere Ausdehnung hat, während kein einziges Beispiel bekannt ist, dass zwei Äste für wasserärmere Lösungen, wie in Fig. 5, zusammentreffen. Dies gilt auch für die Eiskurve[1]).

---

[1]) Der Punkt R in Fig. 5 ist verschieden von den kryohydratischen Punkten R in Figg. 2 bis 4. Daselbst deutete er eine Lösung an, welche unterhalb der zugehörigen Temperatur erstarrte zu einem Gemisch von Eis und Salz oder dessen höchstem Hydrate. Im Punkte R, Fig. 5, tritt nicht notwendig völlige Erstarrung ein, denn die Umwandlung vollzieht sich bei Wärmeabgabe nach dem Schema:

$$\text{Eis} + \text{Lösung } R = \text{Hydrat } U. \qquad (1)$$

Je nach den Mengen der beiden ersten Phasen wird daher unterhalb T_R das System Eis + Hydrat, oder Hydrat + Lösung (Kurve RS) entstehen. Ein solcher Fall ist bei Systemen aus Eis und anderen festen Stoffen noch nicht beobachtet. Dies liegt nicht daran, dass die thermische Bedingung für die Umwandlung (1) nicht erfüllt ist. Diese Umwandlung muss nämlich unter Wärmeabgabe stattfinden, was darauf hinauskommt, dass die Schmelzwärme eines Hydrates mit sage m Molekül H_2O grösser sei als die Schmelzwärme von $(m\text{-}n)$ Mol. Eis und die Mischwärme von $(m\text{-}n)$ Moleküle Wasser mit der Lösung R, welche auf 1 Molekül Salz n Mol. Wasser enthält $(n < m)$.

Nun ist bei den Hydraten, deren Schmelzwärme bis jetzt bekannt sind, meistens dieser Wert sogar grösser als die Schmelzwärme von m Mol. Eis (für 1 Mol. = 1·44 Kal.). Zum Beweise folgen hier die mir bekannten: $HBr.2H_2O = 3{\cdot}04$, $Na_2S_2O_3.5H_2O = 9{\cdot}3$, $CaCl_2.6H_2O = 9{\cdot}40$, $Na_2CrO_4.10H_2O = 12{\cdot}0$, $Na_2HPO_4.12H_2O = 23{\cdot}9$.

Das fortgesetzte Studium wird daher wohl Beispiele der Punkte R, Fig. 5, bei den Eiskurven zum Vorschein bringen, wenn man nur solche Hydrate untersucht, deren Schmelzpunkte niedriger als 0° gelegen sind. Ein Fall, der im Gegenteil unmöglich ist, wird durch Fig. 6 dargestellt. Die Eiskurve QR würde daselbst im kryohydratischen Punkte R aufhören. Das Hydrat, dessen Zusammensetzung und Schmelzpunkt durch S ausgedrückt ist, bestände auf der Kurve RST. Auf dem Ast der salzreicheren Lösungen ST träte dann aber aufs neue Eis auf und bestände längs der Kurve TU, welche natürlich mit QR zu einer Kurve $QRTU$ gehören würde, deren Teil RT aber labil wäre. Die Unverträglichkeit dieses Falls ist auf mehrere Weisen abzuleiten. So aus der Phasenregel, indem in R und T zusammen bestehen würden Eis + Hydrat + Lösung. Nun sind bei konstantem Druck zwei feste Phasen und Lösung (zweier Komponenten) nur bei einer einzigen Temperatur möglich. Ähnliches kann man auch wieder mittels der graphischen Potentialmethode ableiten, indem die Linie, welche die Potentialwerte des

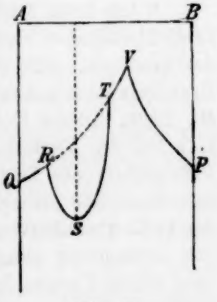


Fig. 6.

Umgekehrt treffen wir bei den Systemen, worin Wasser der schwerst schmelzbare Bestandteil ist — z. B. bei den Systemen, worin Gase, Säuren und Amine den zweiten Bestandteil ausmachen — neben Schneidungen von zweierlei Ästen, welche vorwiegend sind, auch solche zwischen zwei Ästen für wasserärmere Lösungen, aber kein Beispiel zwischen Ästen für wasserreichere Lösungen an.

Doch kann auf den Unterschied der Schmelzpunkte der Komponenten keine allgemein gültige Unterscheidung der beiden Kurvenäste gegründet werden. Wenn man nämlich eine Reihe von binären Systemen untersucht, wobei der eine Bestandteil stets der nämliche bleibt, der andere aber ein Glied einer Körperklasse ist, so wird der Fall eintreten können, dass der Schmelzpunkt des zweiten Bestandteils bei einigen Gliedern der Klasse niedriger, bei anderen höher gelegen ist als derjenige des ersten Bestandteils. Doch würde es keinen Sinn haben, damit die Bezeichnung der Kurvenäste umzuändern. Diese bleibt deshalb willkürlich [1]).

Die gewonnenen allgemeinen Gesichtspunkte lassen sich vielleicht wie folgt zusammenfassen:

In einer Lösung zweier Komponenten sind beide im allgemeinen gleichwertig in Bezug auf die Löslichkeitsverhältnisse der möglichen festen Phasen. Ein grösserer oder geringerer Unterschied in Schmelz-

---

Eises und des Hydrates verbindet, nur bei einer Temperatur die Potentialkurve der Lösungen schneiden wird.

Ebenso würde man bei der Ableitung der Grenzen der Gebiete, wo einzelne Phasen bestehen, wenn man die Gleichgewichte beim Dampfdruck betrachtet, auf Widersprüche stossen, wenn man die Existenz von Eis mit Hydrat und Lösung bei zwei Temperaturen annehmen wollte. Daher ist die Koëxistenz von Eis und Hydrat nur auf einem der Äste der Hydratkurve möglich, nicht auf beiden.

[1]) Ich habe früher auf einen Unterschied zwischen den beiden Ästen der Löslichkeitskurve hingewiesen, welcher sich zeigt beim Studium der Dampfdrucke der Lösungen. Die eine Reihe der Lösungen kann dabei unter Umständen ein Druckmaximum aufweisen, die andere nicht (diese Zeitschr. **2**, 465. 1888 und **4**, 46. 1889). Dieser Unterschied entstand, weil im allgemeinen eine binäre Flüssigkeit bei der Verdampfung ihre Zusammensetzung ändert, wegen der ungleichen Flüchtigkeit der beiden Komponenten. Vielfach wird nun diese gleichen Schritt halten mit der Schmelzbarkeit. In solchen Fällen würden daher die beiden Äste der Löslichkeitskurven doch einen wesentlichen Unterschied zu bieten scheinen in der Form ihrer Dampfdruckkurven. Doch lässt sich bereits jetzt voraussehen, dass dieser Unterschied auch kein absolut gültiger ist, indem aus den bekannten Thatsachen über den Zusammenhang zwischen Dampf- und Lösungszusammensetzung bei binären Gemischen gefolgert werden kann, dass derjenige Bestandteil, welcher in der Lösung verglichen mit der festen Phase überwiegt, in einem Fall in Dampf noch mehr überwiegen wird, in einem anderen Falle aber nicht.

barkeit giebt nur Veranlassung, dass Lösungen mit Überschuss an dem einen Bestandteil mehr oder weniger in den Vordergrund treten. Dabei spielen aber auch die Schmelzpunkte der Verbindungen eine Rolle, indem ein Zusammentreten von analogen Kurvenästen zweier aufeinander folgender festen Phasen desto wahrscheinlicher wird, je nachdem ihre Schmelzpunkte mehr und ihre Zusammensetzungen weniger verschieden sind, während bei grosser Verschiedenheit in der Zusammensetzung und geringerem Unterschied der Schmelzpunkte Begegnung der verschiedenen Äste wahrscheinlicher wird.

Da sich nun bis jetzt keine Gesetzmässigkeiten über die Anzahl der möglichen Verbindungen zweier Komponenten, und über die Abhängigkeit ihrer Schmelzpunkte von denen der Komponenten, ergeben haben, so wird man niemals voraussagen können, ob das Gesamtbild der Löslichkeitskurven durch Fig. 3, 4, 5 oder durch Kombination dieser Typen ausgedrückt werden wird.

Ich berühre jetzt nicht die möglichen Gleichgewichtsfälle, wenn die Komponenten nicht in jedem Verhältnis eine flüssige Mischung geben können, sondern gehe über zu den Systemen dreier Komponenten.

B. Systeme dreier Bestandteile.

Graphische Darstellung. Das Studium der Systeme dreier Bestandteile, insoweit es sich um Gleichgewichte zwischen Lösung und festen Phasen handelt, ist eben erst seit wenigen Jahren in Angriff genommen. Die grosse Ausdehnung, welche dieses Gebiet erlangen wird, macht es sehr erwünscht zur Übereinstimmung zu kommen über die geeignetste Art der Darstellung. Über diesen Punkt daher zuerst einige Worte.

Herr van Rijn hat bereits darauf hingewiesen [1]), dass es zur Anwendung der graphischen Potentialmethode gleichgültig ist, in welcher Weise man die Zusammensetzung der Phasen dreier Komponenten ausdrückt, wenn man nur als Einheit eine solche Quantität wählt, dass die Massen der darin enthaltenen drei Stoffe lineare Funktionen der Veränderlichen sind. Er selbst hat aber dabei eine Wahl gemacht, die mir weniger glücklich dünkt, indem er z. B. für die Systeme aus zwei Salzen A und B und Wasser als Veränderliche nimmt: y, die Anzahl Molekel B und k, die Anzahl Mol. Wasser in der Phase enthalten, wenn $A+B=1$ gesetzt wird. Indem er nun y und k als rechtwinklige Koordinaten aussetzt, erhält er so einen Streifen von der Breite eins,

[1]) l. c. Seite 326.

der bis ins unendliche fortläuft und der nicht zulässt sehr verdünnte Lösungen anzugeben.

Herr Schreinemakers und ich hatten dagegen: x, die Anzahl Mol. A, und y, die Anzahl Mol. B auf 100 Mol. Wasser, als Veränderliche gewählt. Diese Darstellung hat vor derjenigen des Herrn van Rijn den Vorteil, dass die am meisten vorkommenden Lösungen, mit Überschuss an Wasser, darauf alle zum Ausdruck gelangen können. Dagegen können anhydrische Doppelsalze und Lösungen ohne Wasser dadurch nicht ausgedrückt werden. Beide Darstellungsweisen haben überdies den Nachteil, dass dem Wasser eine Sonderstelle verliehen wird, welche vielleicht gegenüber den beiden anderen Stoffen einigermassen berechtigt ist, wenn diese ähnlicher Art sind, wie Salze, aber doch im allgemeinen nicht gewünscht ist. So würde es z. B. bei den von Herrn Lobry de Bruyn[1]) vor kurzem untersuchten Systemen von Salzen mit Wasser und Alkohol ebenso berechtigt erscheinen, die Zusammensetzung der Lösungen der drei Stoffe auszudrücken auf 100 Mol. Wasser als auf 100 Mol. Alkohol.

Es verdient deshalb Empfehlung eine solche Darstellung zu wählen, dass darin die drei Bestandteile gleichberechtigt erscheinen und überdies alle denkbaren Phasen, sowohl die aus den drei Bestandteilen als aus deren zwei gebildeten, zum Ausdruck gelangen können.

Gibbs[2]) hat bereits eine Darstellung empfohlen, welche diesen Forderungen genügt. Er stellt die Zusammensetzung der Phase durch den Schwerpunkt eines Dreiecks dar, an dessen Ecken man sich die Massen m_1, m_2, m_3 der drei Stoffe denkt. Die nämliche Darstellung ist jüngst auch von Prof. Stokes empfohlen und von Herrn Wright und Thompson[3]) angewandt bei ternären Legierungen. Wenn man nach Gibbs ein gleichschenkliges Dreieck von der Höhe 1 (oder 100) wählt und die Zusammensetzung so berechnet, dass $m_1 + m_2 + m_3 = 1$ (oder 100), so werden die Entfernungen des Punktes von den drei Seiten des Dreiecks m_1, m_2, m_3 numerisch gleich.

Da bei dieser Art der Darstellung die Gleichwertigkeit der drei Komponenten einen vollkommenen Ausdruck erlangt, würde sie ungezweifelt am meisten zu empfehlen sein, wenn es Millimeterpapier gäbe, in drei Richtungen geteilt, welche untereinander Winkel von 60° bildeten. Mit dem gewöhnlichen Papier ist aber das Eintragen einer gefundenen Zusammensetzung und die Ablesung einer solchen aus der

[1]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. **11**, 112. 1892.
[2]) Thermochem. Studien. Deutsche Ausgabe. S. 141.
[3]) Proc. Roy. Soc. London **49**, 174. 1891.

Figur ziemlich schwierig, auch wenn man eine der Seiten des Dreiecks noch horizontal stellt.

Ich möchte daher wegen dieser praktischen Schwierigkeit eine wenig abweichende Darstellung wählen in einem rechtwinkligen und gleichschenkligen Dreieck ABC, dessen Seiten AB und AC gleich 100 genommen werden (Fig. 7). Wenn man jetzt die Zusammensetzung einer Phase, welche resp. a, b, c Mol. der Komponenten A, B, C enthält ($a + b + c = 100$ genommen), darstellen will, so kann der Punkt P leicht angegeben werden durch die Abscisse b und die Ordinate c. Die Menge a wird jetzt nicht durch die Entfernung von P zu BC, sondern durch eine der Linien Pd und Pe gemessen; sie ist also auch ohne Mühe in der Figur abzulesen.

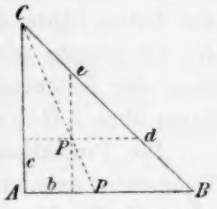


Fig. 7.

Die Figur hat ein wenig an Regelmässigkeit eingebüsst, ist dafür viel bequemer im Gebrauch geworden. Ausserdem bleiben bei dieser Darstellung (ebensowohl wie das beim gleichseitigen Dreieck der Fall sein würde) alle die graphischen Ableitungen möglich, welche Herr Schreinemakers für seine Darstellungsweise beschrieben hat[1]).

Auf den Seiten des Dreiecks kommen alle Komplexe zwischen je zwei Komponenten, im Dreiecke alle Komplexe aus den drei Komponenten gebildet zur Darstellung.

Für die graphische Behandlung der thermodynamischen Probleme müssen also jetzt die Potentiale der Phasen für eine gegebene Temperatur und einen gegebenen Druck auf Senkrechte zur ABC-Ebene abgemessen werden. Für Lösungen, welche in allen Verhältnissen der drei Komponenten mischbar sind (und andere lassen wir ausser acht), erhalten wir dadurch eine kontinuierliche Reihe von Punkten über dieser Ebene. Errichten wir aus A, B und C drei vertikale Axen, so wird die Potentialfläche der Lösungen gänzlich umschlossen sein von den Ebenen ABZ, ACZ, BCZ. Auch kann man nach dem Vorgang Herrn van Rijns beweisen, dass die Potentialfläche durch diese drei Ebenen berührt wird, und dass die Berührungskurven $z_1 z_2$, $z_1 z_3$ und $z_2 z_3$, ebenso wie jede Schnittkurve mit einer anderen Vertikalebene, von unten gesehen konvex sein müssen, während ihre Berührungspunkte mit den Axen so gelegen sind,

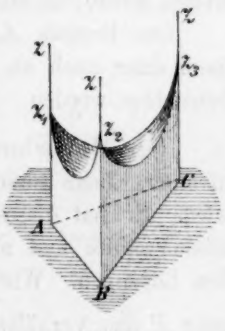


Fig. 8.

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 75. 1893.

dass Az_1, Bz_2, Cz_3 die Potentialwerte sind für 1 Molekül der einzelnen Komponente im flüssigen Zustande.

Die mit einer festen Phase koëxistierende Lösung wird, wie früher, gefunden durch den Berührungspunkt einer Tangente an die Potentialfläche der Lösungen gezogen aus dem Punkte, der den Potentialwert der festen Phase darstellt. Letztere Punkte werden in den Axen Az, Bz, Cz gelegen sein, wenn eine Komponente als feste Phase auftritt, in einer der Seitenebenen, wenn eine binäre Verbindung, und endlich im Raum über ABC, wenn eine ternäre Verbindung als feste Phase auftritt.

Die Projektionen aller Berührungspunkte, für die bei gegebener Temperatur existierenden festen Phasen, auf die ABC-Ebene werden daselbst die für diese Temperatur geltende Löslichkeitsisotherme darstellen, welche aus einer mit den festen Phasen gleichen Anzahl Kurven bestehen wird, welche immer im Dreieck ABC enthalten sein müssen.

Bei Temperaturänderung (unter gleichbleibendem Druck) ändern sich alle Potentialwerte. Für jede Temperatur erhalten wir also eine andere Fig. 8. Die neuen Isothermen kommen aber sämtlich im Dreieck ABC. Für viele Zwecke kann man auch mit einer solchen Darstellung auskommen, wie Herr Schreinemakers besonders gezeigt hat. Wenn aber eine vollständige Einsicht in die Verhältnisse erwünscht ist, muss man notwendig zu einer räumlichen Darstellung greifen, indem die Isothermen auf einer Temperaturaxe ausgesetzt werden. Das Gehäuse, welches die Isothermen und die daraus gebildeten Lösungsflächen und Raumkurven umfasst, wird daher jetzt ein rechtwinkliges, dreieckiges Prisma $ABCT$. Hierbei ist es natürlich willkürlich, ob man die T-Axe horizontal oder vertikal stellt; der besseren Übersichtlichkeit wegen werde ich sie horizontal stellen.

Das Dreieck ABC mit den Lösungskurven für alle Temperaturen kann dann auch als die vertikale Projektion der räumlichen Darstellung betrachtet werden.

Herr Meyerhoffer hat in seinen Abhandlungen eine Darstellung in einer Ebene versucht, wobei dennoch die Temperatur aufgenommen wird. Er hat dieses Ziel erreicht, indem er die Temperatur als Abscisse wählte und als Ordinate das Verhältnis zweier Komponenten in den Lösungen. Wie man leicht aus Fig. 7 ableitet, wird für eine Lösung P das Verhältnis $\frac{A}{B}$ ausgedrückt durch den Punkt p, worin die Linie CP die Seite AB schneidet. In ähnlicher Weise kann man die Verhältnisse $\frac{A}{C}$ und $\frac{B}{C}$ finden. Herrn Meyerhoffers Darstellung ist des-

halb eine Art Projektion der jetzt von mir angegebenen räumlichen Darstellung auf eine der Prismaflächen ABT, ACT, BCT. Wiewohl geeignet, um einzelne Punkte bei den Lösungsgleichgewichten hervortreten zu lassen, liefert sein Diagramm durch Vernachlässigen der dritten Komponente doch nur eine sehr unvollkommene Darstellung. Wollte man diesem Übel abhelfen, so wären drei Projektionen nötig.

Ich glaube hiermit den Nutzen der jetzt gewählten räumlichen und begrenzten Darstellung oder ihrer vertikalen Projektion im Dreieck ABC angedeutet zu haben und will versuchen damit ein Bild zu erhalten von den Löslichkeitsverhältnissen in Systemen dreier Stoffe, in den am meisten typischen Fällen.

I. Die Komponenten als feste Phasen.

Der einfachst mögliche Fall ist der, dass als feste Phasen nur die Komponenten des Systems auftreten. Ein Beispiel davon würde sich ergeben beim System: $H_2O(A)$, $AgNO_3$ (B), KNO_3 (C). Wiewohl kein derartiges System bis jetzt systematisch auf die Lösungsverhältnisse untersucht ist, lässt sich das Diagramm dafür im allgemeinen wohl ableiten. Die genauere Betrachtung davon ist weiter zum rechten Verständnis der komplizierteren Fälle sehr nötig.

Wenden wir uns wieder zu Fig. 8 und denken uns die Potentialwerte der festen Komponenten, Aa, Bb, Cc auf den Vertikalaxen ausgesetzt. Fangen wir bei der höchsten Schmelztemperatur an, derjenigen von C. Bei dieser Temperatur sind die Potentiale für 1 Mol. festes und flüssiges C einander gleich. Bei Temperaturerniedrigung wird Cc kleiner als Cz_3, aus c können dann Tangenten an die Potentialfläche der Lösungen gelegt werden. Ihre Berührungspunkte werden eine Kurve bilden, die anfängt im Berührungspunkte der Tangente aus c an der Kurve $z_1 z_3$ und endet im Berührungspunkte mit der Kurve $z_2 z_3$. Die Projektion der Berührungskurve wird die sämtlichen Lösungen darstellen, welche mit C im Gleichgewicht sein können; sie besteht ebenfalls aus einer Kurve (s. Fig. 9), welche im Dreieck ABC von CA nach CB läuft und daher sowohl Lösungen umfasst, welche C und A und C und B als C, A, B enthalten.

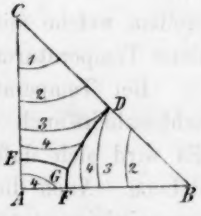


Fig. 9.

Im allgemeinen wird mit fortschreitender Temperaturerniedrigung die Berührungskurve sich von der CZ-Axe und damit ihre Projektion sich von C entfernen.

Wenn man die Temperatur erniedrigt hat bis unterhalb der Schmelztemperatur von B, so werden in gleicher Weise Kurven entstehen, welche die gesättigten Lösungen von B darstellen[1]), und welche sich zwischen AB und CB ausdehnen werden. Bei solchen Temperaturen besteht also die Isotherme der gesättigten Lösungen aus zwei gesonderten Kurven (2, 2). Je niedriger die Temperatur wird, je mehr werden diese sich nähern, bis sie schliesslich einander berühren (3, 3). Dies geschieht bei derjenigen Temperatur, wobei in Fig. 8 die Gerade bc die Kurve z_2z_3 berührt.

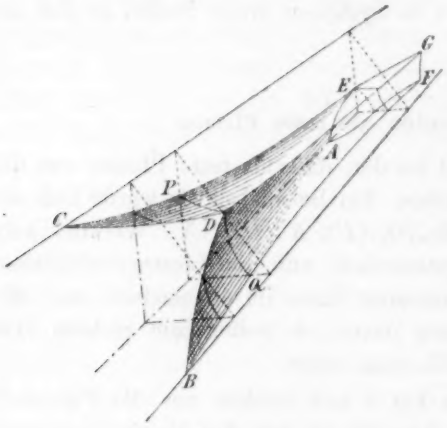


Fig. 10.

Setzt man diese Isothermen auf der Temperaturaxe aus, dabei die höheren Temperaturen nach vorn richtend, so würde man etwa ein Diagramm, wie Fig. 10, erhalten. Die Lösungen mit C als feste Phase bilden eine gewölbte Fläche CDP, diejenigen mit B als feste Phase eine Fläche BDQ, welche sich in D begegnen. Dieser Punkt ist zugleich das Temperaturminimum für Lösungen aus $B + C$ zusammengesetzt, weil sich dort die Lösungskurven CD und BD für dieses binäre System schneiden.

Bei noch weiterer Temperaturerniedrigung würden die beiden Kurven (4, 4 Fig. 9) der Isotherme einander schneiden, bevor sie BC erreicht hatten. Diese Durchschnittspunkte werden daher Lösungen darstellen, welche mit $B + C$ als feste Phasen koëxistieren. Für verschiedene Temperaturen bilden sie die Kurve DG (Fig. 9 und 10).

Bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes von A werden schliesslich auch Lösungen mit A als feste Phase auftreten können. Es wird sich dafür eine Kurve zwischen AB und AC (Fig. 9) ausdehnen. Auch diese Kurven werden sich im allgemeinen bei Temperaturerniedrigung von A entfernen und, im Raum dargestellt, die Lösungsfläche $AEFG$ für die feste Phase A bilden. Bei fortgesetzter Temperaturerniedrigung wird diese Fläche den Flächen für B und für C begegnen. In der Fig. 10 ist angenommen, dass diese Begegnung zuerst mit

[1]) Hierbei wird vorausgesetzt, dass keine Mischkrystalle von C und B bestehen.

der Fläche für C, in E, stattfindet, nachher mit der Fläche für B in F. Von diesen beiden Punkten gehen dann wieder Kurven im Raum aus nach niedrigeren Temperaturen, EG für die Lösungen koëxistierend mit $A + C$, FG für die Lösungen koëxistierend mit $A + B$. Zuletzt begegnen auch diese Kurven einander im Punkte G, welches die Lösung darstellt, welche mit den drei festen Phasen zugleich besteht, bei einer Temperatur, welche auch die Minimumtemperatur für das Gebiet der Lösungen ist.

Bei einem System, worin A Wasser, B und C Salze bedeuten, würden E und F die kryohydratischen Punkte der einzelnen Salze bedeuten, EG und FG die kryohydratischen Kurven sein, und G der kryohydratische Punkt der beiden Salze. Diesen besonderen Fall hat Herr Schreinemakers[1]) vor kurzem behandelt und hat dabei auch angegeben, in welcher Weise die Kurven einer Isotherme im Dreieck ABC (Fig. 9) sich darstellen, wenn man von der Temperatur des Punktes E zu denjenigen der Punkte F und G übergeht, weshalb ich darauf nicht weiter eingehe.

Aus obiger Ableitung folgt aber jetzt, dass auch die Kurve DG mit den Kurven EG und FG gleichwertig ist und daher das Diagramm Fig. 10 ein allgemeines Bild geben kann von den Lösungsgleichgewichten in Systemen dreier Stoffe, welche keine feste Verbindungen miteinander eingehen. So wird es ungezweifelt gelten für viele ternäre Legierungen, für Gemische von Wasser, Alkohol und wasserfreien Salzen u. s. w. Der einzige Unterschied wird gelegen sein in der Ausdehnung der Kurven und Flächen und der Anordnung der Schmelzpunkte A, B, C und D, E, F.

Stets wird man dabei erhalten: eine Fläche für die Lösungsgleichgewichte mit einer Komponente, $AEGF$ für A, $BDGF$ für B, $CDGE$ für C. Diese Flächen schneiden einander je zwei und zwei in drei Raumkurven, welche die Lösungsgleichgewichte darstellen mit zwei der drei Komponenten. Diese Kurven DG, EG, FG dehnen sich aus von den gemeinschaftlichen Schmelzpunkten der zwei zugehörigen Phasen, jede gelegen in einer Seitenfläche des Prismas, zum Punkte G, dem gemeinschaftlichen Schmelzpunkte der drei Komponenten, und zugleich der Minimumtemperatur für jede aus diesen drei gebildete Lösung. Die Punkte D, E, F, welche Minimumtemperaturen sind für die Systeme zweier Komponenten neben Lösungen dieser zwei, sind Maximumtemperaturen für die nämlichen Systeme mit Lösungen der drei Komponenten.

---

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 73. 1893.

II. Binäre Verbindungen als feste Phasen.

Betrachten wir jetzt die Löslichkeitsverhältnisse, wenn neben den Komponenten auch Verbindungen zweier derselben als feste Phasen auftreten können. Ihre Zusammensetzung wird stets durch einen Punkt auf einer der Dreiecksseiten angegeben werden. Bei den aus Wasser und zwei Salzen gebildeten Systemen sind also Hydrate des einen oder anderen Salzes gleichwertig mit anhydrischen Doppelsalzen.

Betrachten wir eine Verbindung, die durch den Punkt P (Fig. 11) auf Seite AB ausgedrückt wird. Wenn wir nun in der Fig. 8 aus einem solchen Punkte eine Senkrechte errichtet denken, auf welcher der Potentialwert PP' für die Einheit der Verbindung (x Mol. B, $1-x$ Mol. A) abgemessen wird, so kann man aus P' eine Reihe von Tangenten an die Potentialfläche der Lösungen legen. Diese werden eine Berührungskurve geben, sich in zwei Punkten von $z_1 z_2$ an der Ebene ABZ anschliessend. Die Projektion der Berührungskurven auf ABC wird ebenfalls eine Kurve bilden, den Punkt P umgebend, wie rpq (Fig. 11), und alle Lösungen darstellend, welche mit der festen Phase P bei gegebener Temperatur und gegebenem Drucke koëxistieren können. Die Punkte q und r sind dabei die Projektionen der beiden Tangenten aus P' an die Kurve $z_1 z_2$ gelegt und stellen deshalb die beiden Lösungen dar, welche neben P im allgemeinen koëxistieren können, wenn die Lösung keine weiteren Komponenten als die feste Phase enthält. Die Linie CP schneidet die Isotherme rpq in p, welcher Punkt also die Lösung angiebt mit dem nämlichen Verhältnis A/B als in der festen Phase. Die Lösungen rp haben ein grösseres, die Lösungen pq ein kleineres Verhältnis A/B als P. Sie konnten wieder als erster und zweiter Ast der Löslichkeitsisotherme unterschieden werden, wobei die Wahl der Benennung willkürlich ist.

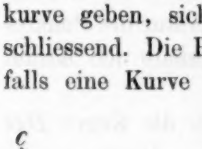


Fig. 11.

Die Änderung der Gestalt der Kurven mit der Temperatur lässt sich einigermassen angeben. Wir wissen bereits, dass bei Temperaturerniedrigung im allgemeinen die Punkte q und r sich voneinander und von P entfernen. Ähnliches gilt auch für p. Diese Lösung kann nämlich als entstanden durch Hinzufügen der Komponente C zu der Verbindung P betrachtet werden. Man kann also die Temperatur, wobei die Lösung p neben P bestehen kann, auch ansehen als die erniedrigte Schmelztemperatur von P, und deshalb wird im allgemeinen mit erniedrigter Temperatur der Gehalt der Lösung an C und also die Distanz

des Punktes p von P grösser werden. Die ganze Lösungskurve wird daher desto grösseren Umfang erhalten, je mehr die Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur von P erniedrigt wird. Die aufeinanderfolgenden Isothermen werden, wenigstens im Anfange, einander umhüllen wie in Figur 11. Setzt man sie wieder auf einer Temperaturaxe aus, so wird das beistehende Bild entstehen (Figur 12), wo die Temperatur nach vorn steigt.

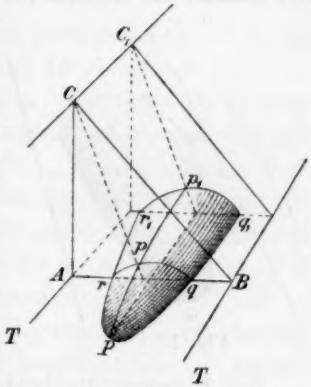


Fig. 12.

Das ganze Gebiet der für die Phase P gesättigten Lösungen bildet also eine Art Gewölbe, aufgestellt auf der Ebene ABT und daselbst begrenzt durch die reine Löslichkeitskurve $r'Pq'$, welche die Lösungen ohne C angiebt. Die Kurve Ppp', welche in der Ebene $CC'pp'$ liegt, teilt das Gewölbe in zwei Teile, welche sich durch das Verhältnis A/B unterscheiden, welches in der linken Hälfte grösser, in der rechten kleiner ist als in der Phase P, analog an den zwei Ästen der reinen Löslichkeitskurve $r'rP$ und $q'qP$. Beispiele ähnlicher Gewölbe sind bereits von Herrn Schreinemakers und mir angetroffen beim Studium der Löslichkeiten von Hydraten des Eisenchlorids in Gegenwart von HCl.

Ähnlich wie beim System zweier Komponenten die Kurve $r'Pq'$ die Lösungen umschliesst, welche in Bezug auf P übersättigt sind, so umschliesst das Gewölbe dergleichen Lösungen der drei Komponenten, während die ungesättigten Lösungen ausserhalb des Gewölbes liegen.

Alle Lösungen eines Gewölbes werden aber niemals zu realisieren sein, denn das würde voraussetzen, dass es isoliert dastände, was unmöglich ist. Ebenso wie im Gebiete der zwei Komponenten die Kurve für P beiderseits anschliesst an Kurven für die Komponente A und B oder für andere Verbindungen dieser beiden, so wird auch das Gewölbe der Lösungen der drei Komponenten für die Phase P zur rechten und linken Seite anschliessen müssen an dergleichen Gewölben für andere feste Verbindungen oder für die Komponente. Man konnte den Zusammenhang solcher Gewölbe wieder mit Hilfe der Potentialdarstellung ableiten, aber auch ohne dieselben gelangt man leicht zu folgender Übersicht.

Die Durchschnitte der Gewölbe für zwei aufeinander folgende feste Verbindungen werden im allgemeinen das Bild von Fig. 13 oder 14 zeigen. In letzterer Figur tritt die Druckkreuzung der Gewölbe ein zwischen den ungleichnamigen Teilen, in ersterer Figur zwischen den

analogen Teilen. In beiden sind die labilen Teile der Isothermen punktiert. Bei höheren Temperaturen sind die Isothermen für P und für Q unabhängig voneinander, in Fig. 14 beide stabil, in Fig. 13 diejenige für P labil, indem sie ganz durch die Isotherme für Q umgeben ist, und deshalb im Gebiete der für Q übersättigten Lösungen liegt.

Fig. 13.

Fig. 14.

Bei R treten die beiden Isothermen zusammen, in Fig. 13 haben sie eine innere, in Fig. 14 eine äussere Berührung. Bei niedrigeren Temperaturen durchschneiden sie einander und werden beide teilweise labil. Die Kurve RS, welche ihre Schneidepunkte verbindet, giebt daher die Grenze der stabilen Teile beider Gewölbe an. Statt der einen Temperatur und Lösung R, bei welcher die beiden aus A und B aufgebauten Phasen P und Q nebeneinander bestehen können, wenn die Lösung nur A und B enthält, bekommen wir jetzt eine Reihe von Temperaturen und koëxistierenden Lösungen, dargestellt durch RS, mit wechselnden Verhältnissen der drei Komponenten. Nach der jetzigen Darstellung ist R die Maximumtemperatur dieser Kurve. Dergleichen Kurven sind bereits bei unserer Untersuchung über die Systeme aus H_2O, HCl, Fe_2Cl_6 begegnet.

In ähnlicher Weise können auch die Gewölbe einer Verbindung und einer Komponente zusammentreten. Auch dabei sind zwei Fälle wie Fig. 14 und 13 (oder dessen Spiegelbild) möglich. Nur muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass ein Gewölbe für eine Komponente übereinkommt mit der einen Hälfte des Gewölbes für eine binäre Verbindung. Das Gewölbe für A wird übereinstimmen mit dem Teile $Pp'q'$ des Gewölbes (Fig. 12), das Gewölbe für B mit dessen Teil $Pp'r'$. Beide werden sich vom Schmelzpunkte der Komponente zu niedrigeren Temperaturen ausdehnen.

Wenn also nur eine Verbindung P zwischen A und B besteht, wird es zwei Kurven wie RS geben, für die Lösungen koëxistierend

mit der Verbindung und der einen oder der anderen Komponente. In der Projektionsfigur 11 werden diese Kurven RS und $R'S'$ sich von der Seite AB nach dem Inneren des Dreiecks ausdehnen. Giebt es mehrere Verbindungen zwischen A und B, so kommt für jede Verbindung noch eine dergleichen Kurve dabei.

Was den Verlauf der Kurven RS betrifft, verdient noch ein Punkt nähere Betrachtung. Eine solche Kurve fängt in R an auf einer bestimmten Seite des Gewölbes einer Verbindung. Bei ihrer Fortsetzung zu niedrigeren Temperaturen wird sie aber auch übertreten können auf die andere Seite, also die Kurve Ppp' (Fig. 12) schneiden. In der Projektionsfigur 11 würde sich das zeigen durch ein Schneiden der Linie CP. Wenn dieser Fall eintritt, ist bei weiterer Temperaturerniedrigung eine Lösung mit dem nämlichen Verhältnis A/B als in der Verbindung P nicht mehr möglich. Dergleichen Lösung kann daher aus P und C nicht mehr dargestellt werden, sondern wird diejenige Phase ausscheiden, welche neben P auf RS besteht. Dieser Fall wurde bereits bei wasserhaltigen Doppelsalzen beobachtet, wenn man sie durch Wasser in Lösung bringen wollte, kann nach jetziger Betrachtung aber auch bei jeder binären Verbindung auftreten, wenn man sie durch Zusatz einer dritten Komponente in Lösung bringen will. Es werden daher auch wasserfreie Doppelsalze eventuell durch Wasser, und Salzhydrate durch Zusatz eines zweiten Salzes, einer Säure, Basis, Alkohol u. s. w. teilweise zersetzt werden können, unter Ausscheidung einer anderen binären Verbindung derselben Komponenten oder einer dieser. Da sowohl RS als $R'S'$ (Fig. 11) CP überschreiten kann, so wird z. B. die Zersetzung eines Salzhydrats durch eine dritte Komponente, sowohl unter Abscheidung des nächstniedrigeren als des nächsthöheren Hydrates stattfinden können.

Noch eine Bemerkung: die Isothermen für eine binäre Verbindung P können niemals solche Ausdehnung erlangen, dass sie z. B. CB schneiden würden. Man kann dies wieder einerseits aus Fig. 8 ableiten, wo eine Tangente aus einem Punkte der Ebene ABZ die Lösungsfläche, wegen ihrer konvexen Gestalt, niemals in einem Punkte der Grenzkurve z_2z_3 berühren kann. Andererseits kann man es auch so ausdrücken: eine Verbindung von A und B wird niemals bestehen können neben einer Lösung, welche nur C und B enthält, da jedenfalls auch etwas von A in Lösung gehen wird.

Die gemalten Verhältnisse werden sich wiederholen können bei den binären Verbindungen zwischen A und C und zwischen B und C. Es

lässt sich also bei den unterschiedenen Systemen eine grosse Mannigfaltigkeit erwarten in der Weise des Zusammentretens der Gewölbe für die gesättigten Lösungen jeder festen Phase zu Kurven für die Koëxistenz zweier festen Phasen. Dabei muss auch notwendig der Fall eintreten, dass das Gewölbe einer binären Verbindung mit dem Gewölbe der dritten Komponente oder einer Verbindung, worin diese auftritt, zusammenstösst. Auf diese Weise entstehen nunmehr Kurven für zwei feste Phasen, welche verschieden sind von den Kurven wie RS, welche bis jetzt betrachtet worden sind, für zwei Phasen, welche zusammen die dritte Komponente nicht enthielten.

Betrachten wir z. B. den Zusammenstoss des Gewölbes für eine Verbindung von A und B, dargestellt durch P (Fig. 15), mit dem Gewölbe für Q, eine Verbindung von C und A. Bei Temperaturen wie T_1, wenig unterhalb ihrer Schmelzpunkte T_P und T_Q, sind die Lösungskurven beider noch unabhängig voneinander. Die beiden binären Verbindungen können daher noch nicht neben Lösung koëxistieren. Bei T_2 berühren die Lösungskurven einander, und sind P und Q zusammen neben der einzigen Lösung R existenzfähig.

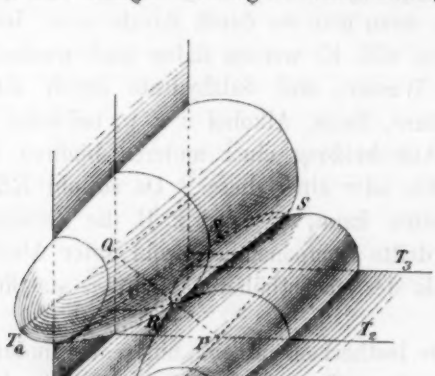


Fig. 15.

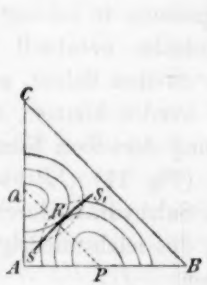


Fig. 16.

Bei noch niedrigeren Temperaturen, wie T_3, werden die Lösungsisothermen einander schneiden, erhalten wir aber zwei Schneidepunkte S und S'. Wenn wir uns erinnern, dass alle Punkte innerhalb eines Gewölbes labile Lösungen darstellen, so werden wir leicht einsehen, dass die punktierten Teile der zwei Isothermen labil werden. In Projektion sieht das alles aus wie Fig. 16. Die Kurve SRS' wird daher die mit P und Q koëxistierenden Lösungen angeben, und in Fig. 15 die Tren-

nungskurve sein für die übrig bleibenden stabilen Teile der Gewölbe der Lösungen, koëxistierend mit P und Q allein. Mit Hilfe der graphischen Potentialdarstellung lässt sich aus Fig. 8 ableiten, dass der Berührungspunkt R der Isothermen auf der Linie PQ gelegen sein muss (s. van Rijn, S. 113). Die Kurve SRS' hat ihre Maximumtemperatur daher in demjenigen Punkte, wo die Lösung gebildet werden kann aus den beiden festen Phasen P und Q in einem bestimmten Verhältnis. Mit den Lösungen der beiden Äste RS und RS' ist das nicht mehr der Fall; erstere enthalten ausserdem einen Überschuss an A, letztere enthalten weniger von A.

Die Kurve SRS' im Raum für die Lösungen koëxistierend mit zwei binären Phasen dreier Komponenten ist daher in ihrer Gestalt und in der Bedeutung ihrer beiden Äste ganz übereinstimmend mit der ebenen Lösungskurve, für eine Verbindung zweier Komponenten.

Solche Raumkurven mit zwei Ästen werden nicht allein angetroffen werden können bei Kombination zweier binären Verbindungen wie P und Q, sondern auch von P und C oder von Q und B. Es ist nämlich nur nötig, dass die beiden festen Phasen zusammen die drei Komponenten enthalten. In diesem Fall wird stets die Linie, welche die Punkte verbindet, die ihre Zusammensetzungen ausdrücken, durch das Dreieck ABC (Fig. 16) gehen. Es sind dann stets zwei Schneidepunkte der Isothermen möglich, wie man sehr leicht aus Fig. 8 ableitet, da die Linie, welche die Potentialwerte der festen Phasen verbindet, dann im Raum oberhalb ABC gelegen ist, wodurch zwei Tangentialebenen durch sie an die Potentialfläche der Lösungen gelegt werden können, und zwei Berührungspunkte entstehen.

Eine solche Gestalt war nicht angetroffen bei den Kurven RS (Fig. 11, 13, 14), welche die Lösungen ausdrücken, koëxistierend mit einer binären Phase und einer zweiten aus den nämlichen Komponenten oder mit einer dieser Komponenten. Die Ursache ist deutlich; in diesem Falle fällt die Verbindungslinie der zwei Phasen mit einer der Seiten des Dreiecks zusammen, und können die Isothermen für die zwei festen Phasen nur einen Schneidepunkt haben, weil aus einer Linie in der Ebene ABZ (Fig. 8) nur eine Tangentialebene an die Lösungsfläche gelegt werden kann.

Man kann also bei den Systemen dreier Stoffe ebenso wie bei denjenigen zweier Stoffe (siehe S. 363) Seitenkurven wie RS (Fig. 11) und Mittelkurven wie SRS' (Fig. 16) unterscheiden. Erstere haben nur einen Ast und laufen in der Projektionsfigur auf eine der Seiten des Dreiecks aus. Dieser Endpunkt ist zugleich ihre Maximumtemperatur.

Während der Endpunkt einer Seitenkurve bei Systemen zweier Körper im Schmelzpunkt einer Komponente gelegen ist, ist er bei den Systemen dreier Körper im gemeinschaftlichen Schmelzpunkt der beiden festen Phasen gelegen, welche zu der Kurve gehören (Fig. 14) oder im Punkte, wo die eine Phase unter Abscheidung der anderen schmilzt (Fig. 13).

Mittelkurven dagegen können zwei Äste aufweisen, welche bei der Maximumtemperatur der Kurve zusammenkommen, welche zugleich der gemeinschaftliche Schmelzpunkt der beiden festen Phasen ist — wenigstens für die bis jetzt betrachteten Kurven, für Kombinationen von binären Verbindungen und Komponenten.

Ebensowenig wie die beiden Äste der Lösungskurve für eine Verbindung zweier Komponenten, werden aber auch die zwei Äste einer Mittelkurve bei Systemen dreier Komponenten immer auftreten. Jede Mittelkurve muss ja notwendig, wenn sie von ihrer Maximumtemperatur R aus zu niedrigeren Temperaturen verfolgt wird, irgendwo einer anderen Kurve, sie sei Mittel- oder Seitenkurve, begegnen, denn im allgemeinen wird bei genügender Temperaturerniedrigung jedes flüssige System erstarren. So wird z. B. in Fig. 15 oder 16 der Ast RS, wenn zwischen P und A und zwischen Q und A keine weiteren festen Verbindungen liegen, irgendwo auf das Gewölbe der Lösungen für die Komponente A stossen. In diesem Punkte findet dann die Kurve RS ihr Ende, um überzugehen in zwei Kurven für $P+A$ und für $Q+A$, welche sich bis an die Seiten AB und AC des Dreiecks ausdehnen werden.

Ebenso wird der Ast RS' bei Fortsetzung ein Ende finden. Man sieht ein, dass es gänzlich von der Ausdehnung der unterschiedenen Gewölbe abhangen wird, bei welcher Temperatur und welcher Konzentration der Lösung ein Zusammentreten stattfindet, und welche feste Phasen dabei einander begegnen. Dabei wird wieder, wie bei den Systemen zweier Stoffe, ein Ast einer Mittelkurve auf den analogen oder auf den entgegengesetzten Ast einer anderen Mittelkurve stossen können, so dass bei einzelnen Mittelkurven beide Äste bestehen werden, bei anderen nur grössere oder kleinere Teile des einen Astes, in welchem Fall der gemeinschaftliche Schmelzpunkt R der beiden Phasen nicht besteht.

Schliesslich müssen jedoch alle Mittelkurven wieder mit Seitenkurven in Verbindung kommen. In allen Schneidepunkten werden drei Kurven zusammenkommen, und in der räumlichen Darstellung drei Gewölbe. Diese Punkte stellen die einzigen Temperaturen dar, bei welchen drei feste Phasen zusammen mit der nämlichen Lösung bestehen können. In der räumlichen Darstellung werden die Mittel- und Seitenkurven mit den anschliessenden Teilen der Gewölbe einen hohlen Raum übrig

lassen, der die Lösungen darstellt, welche bei den zugehörigen Temperaturen gegenüber jeder festen Phase ungesättigt sind, ähnlich wie Fig. 10 dieses angab für den einfachst möglichen Fall, dass keine festen Verbindungen der Komponenten bestanden.

In der Projektionsfigur wird man ein Kurvennetz erhalten, das die Seiten des Dreiecks verbindet, und das gleichfalls eine Ausbreitung der Fig. 9 sein wird. So würde z. B. Fig. 17 ein schematisches Bild geben können für ein System, wobei A und B zwei Verbindungen A_2B und AB, A und C zwei Verbindungen A_4C und A_2C, B und C eine Verbindung BC bilden. Weiter ist angenommen, dass die Aufeinanderfolge der festen Phasen in reiner Lösung geschieht neben Lösung von intermediärer Zusammensetzung. So liegt der Punkt K, welcher die gemeinschaftliche Lösung angiebt für A und A_2B, zwischen A und A_2B, u. s. w. Nur bei A_4C und A_2C ist der andere Fall angenommen, die Begegnung in einer Lösung, welche noch reicher an A ist als A_4C, daher ist R zwischen A und A_4C gewählt. Diese Projektionsfigur wird in vielen Fällen genügend sein zur Übersicht der Löslichkeitsverhältnisse, zumal da es sehr leicht ist, darin die Richtung anzugeben, in welcher die Temperatur längs einer Kurve steigt. Man braucht dafür nur zu bedenken, dass auf jeder Seitenkurve die Temperatur steigt in der Richtung zur Seite des Dreiecks, und auf jeder Mittelkurve in der Richtung zur geraden Linie, welche die Punkte verbindet, die die Zusammensetzungen der zur Kurve gehörigen festen Phasen ausdrücken. Mit Hilfe beider Regeln sind die Pfeilchen für die Richtung der Temperaturzunahme in Fig. 19 bestimmt.

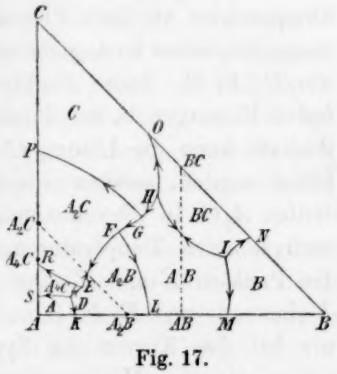


Fig. 17.

Man sieht in dieser Figur, dass nur die Mittelkurven EF und HJ jede ein Temperaturmaximum darbieten, gehörend zur Lösung angegeben durch den Schneidepunkt der betreffenden Kurve mit der Linie A_2C, A_2B oder AB, BC. Die anderen Mittelkurven haben nur einen Ast und keinen gemeinschaftlichen Schmelzpunkt für die beiden Phasen.

Die Schneidepunkte dreier Kurven haben auch zweierlei Bedeutung. Einzelne wie D, H, J sind Minimumtemperaturen, indem alle drei Kurven, welche dort zusammenkommen, von diesen Punkten aus zu höheren Temperaturen laufen. Dieser Fall tritt ein, wenn der Schneidepunkt innerhalb des Dreiecks gelegen ist, deren Eckpunkte die Zusammen-

setzungen der drei festen Phasen angeben, welche im Schneidepunkte bestehen neben Lösung. Durch diesen Umstand kann die betreffende Lösung aus den drei festen Phasen gebildet werden, z. B. die Lösung D aus A, A_2B und A_4C. Die Umwandlung, welche sich in diesen Punkten unter Wärmezufuhr vollzieht, ist also die gemeinschaftliche Schmelzung der drei festen Phasen. Solcher Fall wurde auch dargestellt durch den Punkt G (Fig. 9 und 10). Während aber bei Systemen, wobei nur die Komponenten als feste Phasen auftreten können, Punkte dieser Art die einzig möglichen sind, giebt es in der Fig. 17 auch Punkte anderer Art, wie E, F, G. Diese Punkte liegen ausserhalb des Dreiecks der drei festen Phasen, z. B. der Punkt G ausserhalb des Dreiecks AB, A_2C, C. Deshalb kann die Lösung G nicht aus diesen drei festen Phasen gebildet werden, sondern aus zwei, AB und C, unter Abscheidung der dritten A_2C. In Übereinstimmung hiermit laufen von G aus zwei Kurven nach höheren Temperaturen, die dritte nach niedrigeren. Ebenso in den Punkten E und F. Der Unterschied zwischen den Punkten D, H, J einerseits und E, F, G andererseits ist ähnlich demjenigen, welchen wir bei den Kurven der Systeme zweier Stoffe begegnet sind. Dort hatten wir eine Minimumtemperatur für zwei Kurven, wenn in ihrem Schneidepunkt die beiden festen Phasen zusammenschmelzen zur Lösung, hier eine Minimumtemperatur für drei Kurven, wenn die drei Phasen zur Lösung zusammenschmelzen. Dort hatten wir eine Kurve nach höheren und eine nach niedrigeren Temperaturen, wenn im Schneidepunkt die eine feste Phase schmolz unter Abscheidung der zweiten; hier haben wir zwei Kurven nach höheren und eine nach niedrigeren Temperaturen, wenn im Schneidepunkte zwei feste Phasen zusammenschmelzen unter Abscheidung der dritten.

Die Einsicht, welche Fig. 17 verleiht, wird noch vervollständigt, wenn man darin für verschiedene Temperaturen die existenzfähigen Teile der Isotherme für jede Phase darstellt. Sie bilden zusammen das Gebiet der gesättigten Lösungen, das also für jede Phase von einer Anzahl Kurven umschlossen ist. Da die Kurven Projektionen von Raumkurven sind, muss dabei an die Möglichkeit gedacht werden, dass sie sich in Fig. 17 in mehr als einem Punkte schneiden, wiewohl ich diesen Fall in der Darstellung ausgeschlossen habe. Die Anzahl der Kurven, welche das Gebiet einer Phase umschliessen, ist zum wenigsten zwei (Gebiete von A und B); in diesen Fällen treten die Seitenkurven für die Lösungen einer festen Phase mit der nächstliegenden Phase, zur einen und zur anderen Seite, zusammen. Die einzigen bis jetzt bekannten Beispiele dieser Art sind diejenigen über die Begrenzung des Eisgebiets bei Sy-

stemen aus Wasser und zwei Salzen, welche kein Doppelsalz bilden, welche von Herrn Schreinemakers[1]) studiert sind. Die schematische Darstellung der Fig. 17 lässt dergleichen Begrenzung auch als möglich erwarten bei den Gebieten der anhydrischen Salze.

Die Anzahl Kurven kann aber auch grösser sein als zwei, wenn zwei Seitenkurven nicht unmittelbar, sondern durch eine oder mehrere Mittelkurven verbunden sind, wie beim Gebiete von C Fig. 17. Ähnlichem Fall hat Herr Schreinemakers begegnet beim Eisgebiete zweier Salze, welche Doppelsalze bilden. In Fig. 17 treffen wir Gebiete, begrenzt durch drei, vier und fünf Kurven an. Die Kompliziertheit wird desto grösser sein können, je mehr feste Verbindungen existieren, und am meisten auftreten bei den Gebieten der binären Phasen, welche wegen ihrer Lage mehr mit anderen Gebieten zusammentreffen können, als die Gebiete der Komponenten.

Es ist sogar wenig wahrscheinlich, dass bei einer binären Verbindung ein nur durch zwei Seitenkurven begrenztes Gebiet auftreten wird. Fände dies z. B. statt, wie in Fig. 18 für das Gebiet BC, so würde daraus folgen, dass die Kurven HF und HG zu höheren, die Kurve HK zu niedrigeren Temperaturen laufen würden. Die Umsetzung, welche sich in H vollzieht, muss derart sein, dass aus dem System der Kurve KH eines der Systeme der Kurven HF oder HG bei Wärmezufuhr entsteht. Nun sind in H zusammen: die festen Phasen B, C und BC und die Lösung H; letztere nimmt aber an der Umwandlung keinen Teil, weil ohne ihre Vermittlung B und C sich in BC umsetzen können[2]).

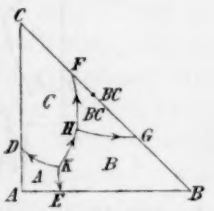


Fig. 18.

Die Richtung der Kurven verlangt jetzt, dass die Bildung von BC aus B und C unter Wärmebindung geschieht, ein Fall, der wenig wahrscheinlich ist. Wenn er aber einmal vorkam, würde die Temperatur, wobei die Umwandlung von BC in $B + C$ stattfindet, auch unabhängig sein von der Art des dritten Körpers A, und immer dieselbe sein, wie

---

[1]) Diese Zeitschr. 12, 73. In seinen Beispielen geschah im kryohydratischen Punkte stets bei Wärmezufuhr die Umsetzung: Eis + 2 Salze → Lösung. Bei hydratischen Salzen wäre auch folgende Umwandlung denkbar: 2 Hydrate → Eis + Lösung. Diese ist aber bis jetzt ebensowenig beobachtet, wie die analoge einfachere Umwandlung bei Systemen zweier Stoffe, welche oben Seite 365 angedeutet wurde.

[2]) In den Umwandlungspunkten D und J Fig. 17, wo nur eine Komponente unter den festen Phasen vorkommt, ist die Lösung stets an der Umsetzung beteiligt

für die Umwandlung der reinen Substanzen. Da H aber zu niedrigeren Temperaturen gehört als F und G, welche Punkte die Lösungen von $B + C$ darstellen, neben welchen BC mit C oder B bestehen kann, so folgt aus dieser Betrachtung, dass, wenn überhaupt die Umwandlung von BC in $B + C$ in A haltender Lösung möglich ist, diese bei Abwesenheit von A nicht neben Lösung, sondern nur zwischen den trockenen Substanzen möglich ist.

Würde dagegen BC unter Wärmeentwickelung gebildet werden, so musste auch im Umwandlungspunkte durch Wärmezufuhr BC in $B + C$ zersetzt werden, und daher von diesem Punkte aus die Kurve für $B + C$ + Lösung zu höheren, und die beiden Kurven für $B + C$ und $BC + B$ mit Lösung zu niedrigeren Temperaturen führen. Ist nun BC in reiner Lösung (ohne A) existenzfähig neben B und C, so werden die Kurven, welche durch Zusatz von A entstehen und von F und G zu niedrigeren Temperaturen laufen, sich nicht begegnen können. Statt Fig. 18 würde

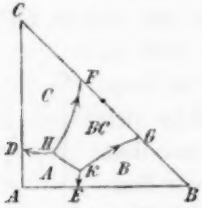


Fig. 19.

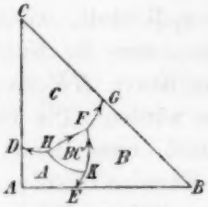


Fig. 20.

also Fig. 19 die schematische Darstellung geben, wo die Kurven FH und GH sich fortsetzen bis zu ihrer Begegnung mit dem Gebiete der Komponente A. In diesem Fall besteht also gar keine Umwandlungstemperatur. Wenn diese auftreten konnte, so müssten die Kurven etwa den Verlauf wie in Fig. 20 haben, wo von F aus die Kurven FH und FK für $BC + C$ und $BC + B$ als feste Phasen zu niedrigeren, die Kurve FG für $B + C$ + Lösung nach höheren Temperaturen läuft. Das Gebiet für BC ist dann aber ganz von anderen Gebieten umschlossen, und dehnt sich nicht einmal bis zur Seite BC aus; BC kann daher in diesem Fall nebst reiner Lösung nicht bestehen.

Die Existenz eines Umwandlungspunktes und die Existenz der Verbindung neben reiner Lösung schliessen also sich gegenseitig aus, wenn die Verbindung unter Wärmeentwicklung gebildet wird.

Dagegen stimmt dieser Fall mit dem vorigen überein, dass wenn eine Umwandlung besteht neben Lösung, welche ausser $B + C$ auch A enthält, diese bei Abwesenheit von A nur zwischen den trocknen Sub-

stanzen möglich ist, denn in Fig. 20 gehört F zu niedrigerer Temperatur wie G, während G bereits die Minimumtemperatur ist für Lösungen aus $B + C$ zusammengesetzt.

Die beschriebenen Spezialfälle konnten auch abgeleitet worden sein mittels Betrachtungen über die möglichen Lagenänderungen der Potentialwerte von BC gegenüber der Linie, welche diese Werte für B und für C verbindet, und gegenüber der Potentialfläche der Lösungen. Wiewohl dergleichen Betrachtung grossen Nutzen bietet zur rechten Einsicht, habe ich sie der Kürze halber weggelassen.

Die besonderen Bedingungen, unter welchen eine Umwandlung einer binären Verbindung in seinen Komponenten zu stande kommt, lässt erwarten, dass ein solcher Fall ziemlich selten vorkommen wird, weshalb er auch bis jetzt für Salzhydrate oder anhydrische Doppelsalze nicht beobachtet ist. Die abgeleiteten Regeln werden aber künftig dazu beitragen können, dass die Untersuchung neuer Beispiele erleichtert wird.

III. Ternäre Verbindungen als feste Phasen.

Wenn Verbindungen der drei Komponenten als feste Phasen auftreten, werden die Löslichkeitsverhältnisse noch verwickelter. Die graphische Potentialmethode kann uns aber wieder in einfachster Weise eine Übersicht geben von der allgemeinen Gestalt der Isothermen und dadurch auch der Gewölbe für solche ternäre Phasen. Wenn diese Gestalt einmal bekannt ist, lassen sich wieder die Erscheinungen beim Zusammentreten von ternären Phasen miteinander, oder mit binären Phasen oder mit den Komponenten leicht übersehen.

Solche ternäre Phasen sind z. B. die hydratischen Doppelsalze. Die bis jetzt damit angestellten Löslichkeitsversuche haben jedoch die allgemeine Gestalt der Isotherme noch nicht hervortreten lassen. Ich will sie deshalb zuerst mittels der graphischen Potentialmethode ableiten.

Wenn im Dreieck ABC (Fig. 21) A Wasser, B und C zwei Salze darstellen, kann jedes hydratische Doppelsalz durch einen Punkt S im Dreieck ausgedrückt werden. Denken wir uns dieses Dreieck nun wieder als Grundfläche der Fig. 8, und errichten wir aus S eine Senkrechte SS', deren Höhe wir gleich dem Potential für die Einheit der festen Phase wählen (x Molekül B, y Molekül C, $1 - x - y$ Molekül A). Beim Schmelzpunkte T dieser Phase wird dann der Punkt S' in der Potentialfläche der Lö-

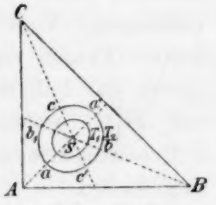


Fig. 21.

sungen sich befinden. Bei niedriger Temperatur T_1 wird der Punkt S' unterhalb dieser Fläche gelegen sein, und dadurch eine Reihe von Tangenten an die Fläche gelegt werden können, deren Berührungspunkte, wegen ihrer konvexen Gestalt, zusammen eine geschlossene Kurve bilden werden. Ihre Projektion auf der Ebene ABC wird ebenfalls eine Kurve rings um den Punkt S bilden. Diese Kurve wird die gesamten Lösungen angeben, welche bei T_1 mit der festen Phase S bestehen können.

Bei weiterer Temperaturerniedrigung unterhalb dem Schmelzpunkt T wird im allgemeinen diese Kurve eine grössere Ausdehnung bekommen. Man kann nämlich diesen Fall zurückführen zu denjenigen der binären Phasen, wenn man der Reihe nach die Lösungen betrachtet, welche nur in Gehalt der dritten Komponente von S verschieden sind. So haben a und a_1 das nämliche Verhältnis $\frac{B}{C}$ als S, u. s. w. Gegenüber jedem der Lösungspaare $a\ a'$, $b\ b'$, $c\ c'$ kann S als binäre Verbindung aufgefasst werden, wofür wir früher sahen, dass im allgemeinen die Punktepaare aa' u. s. w. sich bei Temperaturerniedrigung voneinander und von S entfernten.

Die aufeinanderfolgenden Isothermen werden also einander und S umhüllen. Ausgesetzt auf einer Temperaturaxe werden sie ein ringsum geschlossenes Gewölbe bilden, bei der Schmelztemperatur in einer stumpfen Spitze zulaufend, etwa aussehend wie eine Verdoppelung des Gewölbes Ppq Fig. 12. Dieses Gewölbe umschliesst wieder alle Punkte, welche in Bezug auf S übersättigte Lösungen darstellen, während ungesättigte Lösungen ausserhalb desselben liegen.

Bei keiner der bisherigen Untersuchungen über hydratische Doppelsalze waren dergleichen geschlossene Isothermen, welche jetzt als ihre allgemeine Gestalt erkannt sind, angetroffen. Dies ist wohl dem Umstande zuzuschreiben, dass man meist bei Temperaturen gearbeitet hat, welche sehr viel niedriger als die Schmelztemperatur lagen. Die grössere Ausbreitung, welche die Isothermen dann erlangen, lässt erwarten, dass ihre vollständige Verwirklichung durch die Begegnung mit den Isothermen anderer Phasen verhindert wird, wie dies auch bei allen studierten Beispielen der Fall war. Bei einer ternären Verbindung von Fe_2Cl_6, HCl und H_2O, welche einen niedrigen Schmelzpunkt hat, haben Herr Schreinemakers und ich aber bereits solche vollständige Isothermen aufgefunden.

Was das Zusammentreffen der Isothermen oder des Gewölbes einer ternären Verbindung mit denjenigen anderer Phasen anbetrifft, so wird natürlich die Mannigfaltigkeit der möglichen Fälle noch viel grösser sein,

als bei binären Phasen, zumal da ein System dreier Komponenten auch mehrere ternäre Verbindungen aufweisen kann. Ohne diese Verhältnisse näher im einzelnen zu entwickeln, lässt sich aus der betreffenden Beschreibung für die binären Phasen leicht folgern, dass durch die Schneidung des Gewölbes einer ternären Phase mit dem Gewölbe irgend einer anderen, ternären, binären oder einfachen Phase, immer Mittelkurven entstehen, das heisst solche Kurven, bei welchen zwei Äste möglich sind, welche bei einer Maximumtemperatur zusammenkommen.

Während aber dieses Temperaturmaximum bei den Mittelkurven für zwei binäre Phasen oder für eine binäre und eine einfache, immer der gemeinschaftliche Schmelzpunkt der beiden Phasen war, ist bei den Mittelkurven, wofür eine der Phasen eine ternäre ist, sowohl dieser Fall möglich, als derjenige, dass bei der Maximumtemperatur durch Wärmezufuhr die ternäre Phase schmilzt unter Abscheidung der anderen zur Mittelkurve gehörigen. Dieser Unterschied hängt damit zusammen, dass, analog Fig. 13 und 14, bei der Maximumtemperatur die Berührung der Isothermen sowohl eine innere, als eine äussere sein kann.

Weiter kann bei den Mittelkurven ternärer Phasen, ähnlich wie bei den früher besprochenen, sehr wohl das Temperaturmaximum nicht existenzfähig sein, indem nur ein kleinerer oder grösserer Teil des einen Astes auftritt.

Das einzige bis jetzt bekannte Beispiel eines Temperaturmaximums ist von Herrn Schreinemakers beobachtet bei der Mittelkurve für Eis und das hydratische Doppelsalz $CuCl_2.2NH_4Cl.2H_2O$. Hierbei war die Maximumtemperatur der Kurve der gemeinschaftliche Schmelzpunkt der beiden festen Phasen. Der andere mögliche Fall lässt sich besser erwarten, wenn die beiden festen Phasen ternäre Verbindungen sind.

Das Gebiet einer ternären Phase wird wenigstens von drei Kurven umschlossen sein. In allen ihren Schneidepunkten werden sich drei Kurven begegnen, und die Umwandlung, welche sich dort zwischen den drei festen Phasen und der Lösung bei Wärmezu- oder Abfuhr vollzieht, wird sich für jeden Fall wieder leicht aus der Vergleichung der Lage des Punktes ableiten lassen, welcher die Lösung darstellt, mit dem Dreiecke, welches durch Verbindung der Punkte entsteht, welche die Zusammensetzungen der drei festen Phasen ausdrücken. Nur für eins der bis jetzt untersuchten hydratischen Doppelsalze ist das Gebiet seiner gesättigten Lösungen vollständig bekannt, nämlich für $K_2SO_4.MgSO_4.6H_2O$. Aus den Versuchen des Herrn van der Heide[1]) geht hervor, dass sein

[1]) Dissertation Amsterdam 1893.

Gebiet umschlossen wird von den Mittelkurven $D + MgSO_4.7H_2O$, $D + MgSO_4.6H_2O$, $D + K_2SO_4$ und $D + D'$ (wenn D das genannte Doppelsalz und $D' = K_2SO_4.MgSO_4.4H_2O$). Die Lage des Punktes, welcher D darstellt, ausserhalb dieses Gebietes zeigt an, dass für das Doppelsalz D kein Schmelzpunkt realisierbar ist, wie bei der grössten Menge hydratischer Doppelsalze der Fall zu sein scheint.

Die weitere Ausarbeitung der Lösungsverhältnisse bei ternären Phasen verspricht die Aufdeckung von vielen merkwürdigen Einzelheiten. Die Hauptergebnisse, wozu man in jedem Falle gelangen wird, sind in dieser Abhandlung abgeleitet und werden dabei sicher als ein nützlicher und, wie ich glaube, sogar als unentbehrlicher Führer dienen, um die eventuell sehr verwickelten Verhältnisse zu entwirren.

Zur leichteren Übersicht stelle ich hier die verschiedenen Merkmale der Kurven und ihrer Schneidepunkte bei Systemen von zwei oder drei Komponenten zusammen. Dabei werden die unterschiedenen festen Phasen durch $S_1 S_2$ u. s. w., die Lösung durch L angedeutet.

Merkmale der Lösungskurven.

Art der Kurven	Feste Phasen zur Kurve gehörend	Umwandlung bei der Maximaltemperatur der Kurve unter Wärmeaufnahme
	A. Zwei Komponenten.	
Seitenkurve	Eine einfache	$S \rightarrow L$
Mittelkurve	Eine binäre	$S \rightarrow L$
	B. Drei Komponenten.	
Seitenkurve	Zwei einfache	$S_1 + S_2 \rightarrow L$
	Eine einfache + eine binäre	$S_1 + S_2 \rightarrow L$ oder $S_1 \rightarrow L + S_2$
	Zwei binäre	
Mittelkurve	Eine einfache + eine binäre + Zwei binäre (zusammen die drei Komponenten enthaltend)	$S_1 + S_2 \rightarrow L$
	Eine einfache + eine ternäre	$S_1 + S_2 \rightarrow L$ oder $S_1 \rightarrow L + S_2$
	Eine binäre + eine ternäre	
	Zwei ternäre	

Merkmale der Schneidepunkte.

Kurven, welche sich begegnen	Der Schneidepunkt ist eine Minimumtemperatur für:	Umwandlung im Schneidepunkte bei Wärmeaufnahme
A. Zwei Komponenten.		
Zwei Seitenkurven	Beide Kurven	$S_1 + S_2 \rightarrow L$
Eine Seiten- und eine Mittelkurve	Beide Kurven	$S_1 + S_2 \rightarrow L$
	oder	
Zwei Mittelkurven	Eine Kurve	$S_1 \rightarrow L + S_2$
B. Drei Komponenten.		
Drei Seitenkurven	Drei Kurven	$S_1 + S_2 + S_3 \rightarrow L$
Zwei Seiten- und eine Mittelkurve	Drei Kurven	$S_1 + S_2 + S_3 \rightarrow L$
	oder	
Eine Seiten- und zwei Mittelkurven	Zwei Kurven	$S_1 + S_2 \rightarrow L + S_3$
Drei Mittelkurven		

Wir sind in dieser Abhandlung mehreren Beispielen von Temperaturmaximis bei Lösungskurven zweier festen Phasen begegnet. Diese sind nur besondere Fälle von dem bereits von Gibbs auf analytischem Wege sowohl als mittels der geometrischen Potentialmethode abgeleiteten Satz: dass im allgemeinen die Temperatur von drei koëxistierenden Phasen dreier Bestandteile ein Maximum (oder Minimum) ist für konstanten Druck, wenn die Zusammensetzung der drei Phasen der Bedingung entspricht, dass eine von ihnen durch Verbindung der beiden anderen gebildet werden kann (s. S. 119 und 152 der Ostwaldschen Übersetzung). Auch dieser Satz war wie so viele andere bis jetzt unbenutzt liegen geblieben. Erst jetzt, wo die experimentellen Untersuchungen über Systeme dreier Bestandteile ein wenig fortgeschritten sind, lässt sich seine grosse Bedeutung übersehen.

Eine besondere analytische Ableitung mittels des Potentials gab Herr Prof. Lorentz für den Fall des Gleichgewichts zweier hydratischen Doppelsalze mit Lösung (siehe die Abhandlung Schreinemakers: diese Zeitschr. **11**, 101).

Leiden, Anorg. chem. Laboratorium der Universität, 15. Juli 1893.

Referate.

11. Bericht über das Studium der Metalle, welche zur Konstruktion von Normalmassstäben geeignet sind von Ch. Ed. Guillaume (S. A. ohne Quellenangabe. 1892, 6 S.). Es wurden untersucht: Nickel, weisse Bronze (35 *Ni* und 65 *Cu*), Aluminiumbronze (1 : 10), Phosphorbronze. Das Ergebnis ist, dass Phosphor- und Aluminiumbronze zu verwerfen sind. Weisse Bronze ist besser, doch ist die Oberfläche nicht gegen Angriffe durch Schwefel und Chlor gesichert. Nickel besitzt vorzügliche Eigenschaften, liess sich aber bisher nicht fehlerfrei in mechanischer Beziehung erhalten. Doch hofft der Verf., dass die technischen Schwierigkeiten sich werden überwinden lassen. *W. O.*

---

12. Über elektrische Widerstandsbestimmungen mit Wechselströmen von F. Kohlrausch (Wied. Ann. **49**, 225—256. 1893). Um das gegenwärtig so verbreitete Verfahren endgültig gegen Bedenken und Verdächtigungen zu sichern, hat der Verf. es von neuem in allseitiger Weise auf seine Genauigkeit geprüft und dabei völlig beruhigende Ergebnisse erhalten.

So ergab die wiederholte Messung einer Lösung von saurem Kaliumsulfat (welche einen sehr kleinen Temperaturkoëffizienten hat) in zwei Gefässen mit einem Brückendraht von 2500 Einheiten einen mittleren Fehler von $\pm 0{\cdot}0066$ bis $0{\cdot}0078$ Prozent, von dem der grösste Teil von der Temperatur herrührt; wird letztere berücksichtigt, so reduziert sich der Fehler auf $0{\cdot}002$ Prozent. Diese Genauigkeit geht weit über die hinaus, welche man bezüglich der Zusammensetzung der Lösungen erreichen kann.

Die Selbstinduktion kommt kaum als Fehlerquelle in Frage, wohl aber die Kapazität der Widerstände. Bis zu der praktisch brauchbaren Grenze von 1000 bis 2000 Ohm ist der daher rührende Fehler verschwindend. Nach der Methode von Chaperon (**3**, 613) gewickelte Widerstände liessen sich bis zu 30000 Ohm brauchbar erhalten und stimmten mit Wechselströmen und konstanten Strömen gemessen auf $0{\cdot}15$ Prozent überein.

Bezüglich der Polarisation ergab sich, dass platinierte Elektroden von 30 cm^2 immer, von 10 cm^2 meist ausreichen. Bei ersteren kann man bis auf 8 Ohm herabgehen, bei letzteren bis 50 Ohm. Das Platinieren ist fortzuführen, bis die Platten völlig matt sind. Selbst blanke Elektroden (die ein sehr schlechtes Minimum geben) sind zuweilen brauchbar, wenn das Produkt aus Elektrodenfläche und Widerstand über 250 ist (also z. B. 10 cm^2 Fläche und 25 Ohm Widerstand); der Fehler bleibt unter ein Prozent.

Bei sehr grossen Widerständen ist es wichtig, die Wirkung des Induktoriums auf das Telephon zu vermeiden; es muss 1 m von der Brücke entfernt sein, das Telephon ist senkrecht zu den Kraftlinien zu halten. Der Einfluss findet mehr bezüglich der Güte des Minimums, als bezüglich der Richtigkeit der Einstellung statt.

Statische Ladungen der Brücke stören gleichfalls bei sehr grossen Widerständen; sie lassen sich dadurch beseitigen, dass man mit einer Erdleitung den Brückendraht absucht, wobei sich Stellen finden, wo das Minimum viel besser wird. Ebenso kann das Bad, wenn es aus leitender Flüssigkeit (Wasser) besteht, störend wirken. Solche Fehler lassen sich oft durch angehängte Kondensatoren verbessern. Endlich kann Unsymmetrie des Telephons Fehler verursachen; man erkennt und beseitigt sie durch Kommutieren des Telephons. *W. O.*

---

13. Über den Temperaturkoëffizienten der Dielektrizitätskonstanten des reinen Wassers von F. Heerwagen (Wied. Ann. **49**, 272—280. 1893). Nach der früher (**11**, 431) beschriebenen Methode hat der Verfasser mit Rücksicht auf die Mosotti-Clausiussche Theorie der Dielektrika, wonach $\frac{d(K+2)}{K-1} = \text{konst.}$ sein sollte (d = Dichte, K Dielektrizitätskonstante), den Einfluss der Temperatur auf die fragliche Grösse untersucht. Es ergab sich, dass die Formel die Beobachtungen nicht darstellt. „Alle Theorien, welche mit der Dichte allein operieren, ohne Rücksicht auf die Temperatur, dürften dem Wasser gegenüber versagen".

Es ist bemerkenswert, dass die Flüssigkeiten mit abnorm hoher Dielektrizitätskonstante dieselben sind, für welche nach den Kapillaritätsversuchen von Eötvös die Bildung von Molekularaggregaten wahrscheinlich gemacht ist (Ref.). *W. O.*

---

14. Über galvanische Polarisationserscheinungen an einer dünnen metallischen Scheidewand in einem Voltameter von J. Daniel (Wied. Ann. **49**, 281—283. 1893). Ein in die Strombahn des Voltameters eingeschaltetes Goldblättchen von 0·00005 mm Dicke bedingte weder Polarisation, noch Widerstandsänderung; ebenso verhielten sich Blättchen von Platin und Aluminium. Auf die Natur des Elektrolytes kommt es dabei nicht an, so konnte bei der Anwendung von Kupfersulfat (Strom 0·5 Amp. während einer halben Stunde) keine Kupferausscheidung beobachtet werden. (Ob dabei Kupfer durch die Scheidewand geführt wird, hat der Verf. nicht untersucht.) *W. O.*

---

15. Das Kirchhoffsche Gesetz und die Strahlung der Gase von E. Pringsheim (Wied. Ann. **49**, 347—365. 1893). Ähnlich wie früher (**9**, 766) mit Natrium hat der Verf. Versuche mit Lithium, Thallium und Kalium durchgeführt, und gelangt zu dem gleichen Ergebnis, dass das Leuchten dieser Dämpfe kausal an chemische Vorgänge geknüpft sei, denen sie unterliegen. Er bezweifelt, dass Gase überhaupt durch Temperaturerhöhung zum Leuchten gebracht werden können. Über den „Mechanismus" des Leuchtens der Gase hält er beim gegenwärtigen Stande der Wissenschaft nur „ungenügend begründete Hypothesen" möglich. *W. O.*

---

16. Eine neue Methode zur Bestimmung der absoluten Einheiten von Kistiakowsky (Journ. der phys. chem. Ges. der Univers. St. Petersburg 1892 10 S. Russisch). Der Verf. giebt im Anschlusse an die vom Ref. dargelegten Anschauungen eine etwas abgeänderte Darstellung der Energetik und geht dann zu

der Aufgabe über, die Dimensionen der nicht mechanischen Einheiten zu bestimmen. Dabei begeht er denselben Fehler, welcher seit Maxwell immer wieder begangen wird, dass er vorhandenen Faktoren die Dimension Null erteilt. Die zur Rechtfertigung vorgebrachte übliche Wendung, dass der fragliche Faktor gleich eins gesetzt werden soll, verbessert offenbar den Fehler nicht, denn es ist beispielsweise die Einheit der Länge stets eine Länge und es hat allgemein jede Einheit die Dimension der Grösse, deren Einheit sie ist. *W. O.*

---

17. Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren. Die sog. „Phosphormolybdänsäuren" und ihre „Salze" von C. Friedheim (Zeitschr. f. anorg. Chem. **4**, 275—297. 1893). Der Verf. gelangt durch seine Betrachtungen und Versuche zu dem Ergebnis, dass die bekannten gelben Verbindungen keineswegs Salze einer komplexen Säure, sondern „Kondensationsprodukte von Phosphorsäure mit sauren Trimolybdaten" seien. Dem Ref. scheint schon die gelbe Farbe der fraglichen Säurelösung, welche den Bestandteilen nicht zukommt, das Gegenteil zu beweisen, abgesehen von der Unbestimmtheit, welche in dem Ausdruck „Kondensationsprodukt" liegt. Dass Entscheidungen über Fragen, wie sie hier vorliegen, und die durch chemisch-analytische Untersuchungen schwerlich unzweideutig zu beantworten sind, durch die neueren Methoden, z. B. die der elektrischen Leitfähigkeit, schnell und überzeugend zu gewinnen sind, geht u. a. aus der neuerdings veröffentlichten Arbeit von Werner und Miolati (**12**, 35) hervor.

W. O.

---

18. Die Elektrolyse von Natrium-*o*-Äthylkamphorat von J. Walker (Journ. Chem. Soc. 1893, 495—510). Die Produkte der Elektrolyse (vergl. Crum Brown und Walker **7**, 735) waren die Ester zweier Säuren, welche Kampholyt- und Kamphothetsäure genannt werden. Die Dissociationskonstante der ersten, deren Zusammensetzung $C^9H^{14}O^2$ ist, war $K = 0{\cdot}00093$; die der zweiten $C^{16}H^{28}(COOH)^2$ $K = 0{\cdot}0018$. *W. O.*

---

19. Über die Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze von M. Bodenstein und Viktor Meyer (Ber. **26**, 1146—1159. 1893). Das Gas wurde durch Leiten von Joddämpfen und Wasserstoff über erhitzten Platinasbest hergestellt und in Wasser aufgefangen, aus welchem es durch Erwärmen entwickelt und durch Leiten über feuchten roten Phosphor und Phosphorpentoxyd gereinigt wurde. Das Gas wird durch Licht beinahe vollständig (99%) zersetzt. Bei der Temperatur des siedenden Schwefels (440°) betrug die Zersetzung 21·5 %; bei derselben Temperatur entstehen aus den Elementen 21·0 %, es ist also wirkliches Gleichgewicht vorhanden. Bei 394° wurden 19·6 % zersetzt, bei 350° 17·3 %, bei 310° 16·9 %. In der Nähe von 325° liegt ein Minimum der Zersetzung. Aus der Zunahme der Zersetzung mit der Temperatur oberhalb 350° folgt, dass dort die Bildungswärme positiv ist, während sie nach Thomsen für Zimmertemperatur negativ ist. Daher muss sie in der Nähe jenes Minimums null sein, was mit den thermodynamischen Forderungen stimmt.

Auffallender Weise und im Gegensatz zu den bisher an Gasen beobachteten Erscheinungen ist auch der Zeitverlauf der Zersetzung ein ganz regelmässiger.

Die durch Integration der Gleichung $\frac{dx}{d\vartheta} = C(1-x)^2 - C\left(\frac{x}{2}\right)^2$ erhaltene Formel findet sich bestätigt, indem eine recht gute Konstante erhalten wird, die nur in den ersten Phasen der Reaktion (10 Minuten) stärkere Abweichungen zeigt, die sich durch Versuchsfehler erklären. Von 310 bis 448° nimmt die Konstante von $0{\cdot}0_5 32$ bis 0·0055 zu.

Die Beobachtungen sollen fortgesetzt werden. Sie sind bemerkenswert als fast das erste Beispiel für regelmässigen Reaktionsverlauf bei Gasen. *W. O.*

---

20. Über die vermeintliche Zerlegbarkeit von Nickel und Kobalt und die Atomgewichte dieser Metalle von Cl. Winkler (Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, 10—26. 1893). Der Verf. wendet sich gegen die von G. Krüss und seinen Schülern vertretene Behauptung von der zusammengesetzten Natur des Kobalts und Nickels und macht auf eine Reihe von Fehlerquellen aufmerksam, welche bei den Versuchen des Genannten nicht vermieden worden seien. Er hält die Einheitlichkeit beider Elemente aufrecht.

Um die Atomgewichte zu bestimmen, fällte der Verf. die Metalle elektrolytisch auf Platinschalen, führte sie in Chloride über und bestimmte den Chlorgehalt derselben als Chlorsilber gewichts- und massanalytisch. Die Überführung in Chloride geschah durch Auflösen in Salzsäure, Abdampfen und längeres Trocknen zuerst auf 100°, sodann steigend mehrere Stunden lang bis 150°. Beim Auflösen zeigte sich die Nickellösung klar, die Kobaltlösung nicht „blank", und letztere hinterliess auf dem Filter rund 1 % ihres Gehalts an Kobalt als unlöslichen Rückstand (Oxyd oder Oxychlorid?).

Als Resultat ergab sich $Ni = 58{\cdot}90$ zwischen 58·83 und 58.94 gewichtsanalytisch, 58·91 zwischen 58·86 und 58·96 massanalytisch; Kobalt 59·68 zwischen 59·60 und 59·75 gewichtsanalytisch, 59·66 zwischen 59·59 und 59·73 massanalytisch. Die Bezugszahlen sind $Ag = 107{\cdot}66$ und $Cl = 35{\cdot}37$. Als allgemeines Mittel dient

$$Ni = 58{\cdot}90 \qquad Co = 59{\cdot}67.$$

Dem Ref. scheint die Annahme, welche der Methode zu Grunde liegt, dass nämlich in den wässrigen Lösungen Metall und Chlor in genau äquivalenten Mengen vorhanden gewesen seien, nicht unbedenklich.

Bekanntlich löst Zinkchlorid grosse Mengen Oxyd auf, und bildet damit eine völlig klare Flüssigkeit; auch für Kobalt- und Nickeloxyd ist ein solches Verhalten sehr wahrscheinlich. Durch diesen Umstand würden natürlich die Atomgewichte erhöht werden; in der That sind sie höher ausgefallen, als nach den bisherigen Messungen zu erwarten war. *W. O.*

---

21. Beiträge zur Kenntnis der umkehrbaren Umwandlungen polymorpher Körper von W. Schwarz (Gekrönte Preisschrift, Göttingen 1892, 50 S.). Nach einer sorgfältig geschriebenen geschichtlichen und theoretischen Einleitung schildert der Verf. seine Beobachtungen an Quecksilberjodid, Silberjodid, Kaliumnitrat, Ammoniumnitrat, Silbernitrat, Rubidiumnitrat, Borneit, Perchloräthan, Tetrabrommethan und dem Kupfer-, Nickel-, Kobalt- und Zinkdoppelsalz des Uranylacetats. Meist wurde die Beobachtung mikroskopisch an der Änderung der Doppelbrechung ausgeführt. Für Quecksilberjodid sind die spezifischen Wärmen zu 0·0422 für die

rote, 0·0413 für die gelbe Form gemessen worden; erstere zwischen 22° und 131°, letztere über 131°. Die Umwandlungswärme ist 1·15 Kal. pro Gramm. Aus den bekannten spezifischen Volumen lässt sich hiernach die Verschiebung der Umwandlungstemperatur um + 1·1° für 100 Atm. berechnen.

Für Ammoniumnitrat wurde u. a. die Löslichkeitskurve in Wasser bestimmt. Der Verf. scheint aus seinen Versuchen auf Sprünge in derselben bei den Umwandlungstemperaturen zu schliessen. Solche sind indessen unmöglich, dagegen müssen Knicke vorhanden sein. *W. O.*

---

22. Über kryohydratische Quintupelpunkte von W. Meyerhoffer (Wien, Ak. Ber. **102,** März 1893, 9 S.). Es werden die Verhältnisse erörtert, welche sich unterhalb 0° bei den Lösungen von Doppelsalzen mit Überschuss eines Salzes zeigen können und an der Hand der Gibbsschen Phasenregel diskutiert. Zum Schluss legt der Verf. dar, dass man auch statt des Wassers ein Salz als Lösungsmittel auffassen kann, wie Le Chatelier schon 1889 gethan hat. Der Ref. möchte bei dieser Gelegenheit eine Definition von Lösungsmittel und gelöstem Stoff erwähnen, die er seit Jahren bei seinen Vorlesungen benutzt: Lösungsmittel ist derjenige Stoff des Gemenges, welcher bei dem betrachteten Vorgange ausgeschieden wird. *W. O.*

---

23. Untersuchungen über die Salzlösungen von C. Charpy (Arch. ph. (5) **29,** 5—68. 1893). Nach einer historischen Darstellung der von Wüllner und Rüdorf einerseits, von Mendelejew und Pickering andererseits angegebenen Methoden, die Existenz von Hydraten in Lösungen zu ermitteln, kommt der Verf. zu dem Ergebnis, dass weder die einen, noch die anderen zuverlässige Resultate geben; insbesondere hat er bei seinen eigenen Dichtemessungen niemals „Knicke" finden können, obwohl er z. B. im Falle des Kupferchlorids speziell darnach gesucht hat.

Der Verf. hat von einer Anzahl Salzlösungen die Dichten bei 0° bestimmt. Seine Messungen gehen auf 4 Dezimalen; nach den Erfahrungen des Ref. ist es nicht schwer, die Bestimmungen auf einige Einheiten der fünften genau zu erhalten. Aus den Zahlen berechnet er die „Kontraktion" bei der Verdünnung gemäss der Formel

$$K = \frac{1}{D}\left(1 + \frac{S}{D} \cdot \frac{dD}{dS}\right).$$

D = Dichte, S = Prozentgehalt der Lösung an Salz. Man findet stets $K < 1$; $1 - K$ ist eine kleine Zahl. Der Kontraktionskoëffizient K nähert sich bei allen Salzen mit steigender Verdünnung der Einheit; Temperatursteigerung wirkt wie Verdünnung.

Durch Betrachtung eines isothermen Kreisprozesses gelangt der Verf. zu folgenden Sätzen:

Der osmotische Druck einer gegebenen Lösung wächst mit dem äusseren Druck, und zwar um so mehr, je konzentrierter die Lösung, und um so weniger, je höher die Temperatur ist.

Als die Gehalte auf molekulare Mengen umgerechnet wurden, ergaben sich die einfachsten Verhältnisse, wenn sie in Molekeln gelösten Salzes auf 100 Mole-

keln Lösung bezogen wurden. Alsdann ordneten sich bezüglich der Kontraktion die Salze gleicher Art nach dem Molekulargewicht. Zwischen wasserfreien und wasserhaltigen Salzen war kein Unterschied zu erkennen, was gegen das Bestehen der im festen Zustande bekannten Hydrate in Lösungen spricht. Die Dichten der äquimolekularen Lösungen ordnen sich wie die Molekulargewichte.

Lösungen in Salzlösungen statt in reinem Wasser geben parallele Dichtekurven. *W. O.*

---

24. Gleichheit des Potentials der elektrischen Schichten, welche zwei elektrolytische Niederschläge desselben Metalls in Berührung bedecken von G. Gouré de Villemontée (Journ. de Phys. (3) **2**, 213—221. 1893). Der Verf. hat sich überzeugt, dass Kondensatoren, welche mit elektrolytisch abgeschiedenem Nickel, Eisen, Zink oder Kupfer bedeckt waren, in der Luft keinen Potentialunterschied zeigten, gleichgültig, aus welcher Lösung, bei welcher Temperatur und mittels welcher Stromdichte die Metallüberzüge abgeschieden waren. *W. O.*

---

25. Über den Durchmesser der Dichten, bezogen auf korrespondierende Drucke von E. Mathias (Journ. de Phys. (3) **2**, 224—225. 1893). Von S. Young ist der Verf. aufmerksam gemacht worden, dass die Mittellinie der Dampf- und Flüssigkeitsdichten graphisch zusammenfallen, wenn man sie einerseits auf korrespondierende Temperaturen, andererseits auf korrespondierende Drucke bezieht. Der Verf. zeigt, dass dieses Verhalten notwendig ist. *W. O.*

---

26. Abhandlungen über die Elastizität und Ausdehnung der Flüssigkeiten bis zu sehr hohen Drucken. Erster Teil. Experimentelle Methoden. Gase. Von H. H. Amagat (A. ch. ph. (6) **29**, 68—136. 1893). Der um das Studium der Materie unter hohen Drucken sehr verdiente Verf. beginnt, die Gesamtheit seiner mehr als zehnjährigen Arbeiten abschliessend zusammenzustellen. Über Einzelheiten dieser Untersuchungen ist früher vielfach nach anderen Quellen berichtet worden. Ein Auszug aus den sehr ausgedehnten Mitteilungen ist kaum ausführbar, so dass auf diese wertvollen Arbeiten hier verwiesen werden muss.

W. O.

---

27. Elektrochemische Wirkungen der Magnetisierung von G. O. Squire (Phil. Mag. (3) **35**, 473—489. 1893). Die Ergebnisse der Untersuchung werden vom Verf. wie folgt zusammengefasst:

Wenn Eisen in einem magnetischen Felde chemischer Wirkung ausgesetzt ist, so finden zwei entgegengesetzte Einflüsse statt. Der unmittelbare Einfluss des magnetischen Zustandes schützt die stärker magnetischen Teile gegen chemischen Angriff. Der mittelbare Einfluss besteht in der Konzentration der Reaktionsprodukte um die stärker magnetisierten Stellen des Eisens. Hierdurch wird an letzteren ein höheres Potential hervorgebracht, und es entstehen schliesslich dauernde Ströme, welche in der Flüssigkeit von den stärker magnetisierten Teilen zu den neutralen Stellen des Eisens gehen. *W. O.*

---

28. Wasser als Katalysator von R. E. Hughes (Phil. Mag. (5) **35**, 531 bis 534. 1893). Chlorsilber in trockenem Zustande ist nicht lichtempfindlich. Filtrierpapier mit Jodkaliumlösung färbt sich nicht im Exsikkator, doch hing das Ergebnis von mancherlei Umständen ab.

Trockenes Chlorwasserstoffgas war ohne Wirkung auf trockenes Lakmuspapier. Geschmolzenes Silbernitrat wurde davon sehr wenig (1·7%) angegriffen. Gefälltes Mangansuperoxyd wurde angegriffen.

Eine trockene Lösung von Silbernitrat in Äther wurde durch *HCl* nicht gefällt; in Alkohol fand eine langsame Reaktion statt. Quecksilberchlorid in Alkohol wurde während einer Viertelstunde durch Schwefelwasserstoff nicht angegriffen, später entstand ein grünlicher Niederschlag.

Trockenes Ammoniak verbindet sich nicht mit trockenem Chlorwasserstoff. Lässt man die gemengten Gase an die feuchte Luft treten, so bilden sich an den Berührungsstellen mit letzterer dicke Wolken. *W. O.*

---

29. Der Einfluss von Gasen auf den elektrischen Widerstand von Kontakten. Vorläufige Mitteilung von G. Vicentini (Estr. d. Atti d. R. Instituto veneto d. sc. lett. ed arti. Ser. 7, Bd. 4. 1893). Bringt man eine Reihe frisch geputzter Leiter in direkte Berührung miteinander, so ist der elektrische Widerstand der Berührungsstellen zu vernachlässigen. Lässt man sie jedoch nach dem Putzen einige Zeit in Luft oder in einem anderen Gase stehen, bevor man sie zum Gebrauch anordnet, so ist der Widerstand der Berührungsstellen gross. Zeigen frisch geputzte Leiter nach dem Stehen in trockner Luft oder in einem andern Gase grossen Widerstand, so kann man diesen Widerstand zum Verschwinden bringen, wenn man um die Leiter ein Vakuum herstellt. Es geht dies jedoch nicht mehr, falls die Leiter in einem Oxydation ausübenden Gase verweilt haben. *M. Le Blanc.*

---

30. 1. Elektrischer Widerstand von Blei und Kadmiumamalgam. 2. Über den elektrischen Widerstand einiger Legierungen und eine indirekte Methode, den elektrischen Widerstand eines geschmolzenen Metalls zu messen. 3. Messung des elektrischen Widerstandes von geschmolzenem Zink und Antimon mit Hilfe einiger ihrer Legierungen von G. Vicentini und C. Cattaneo (Estr. d. Atti d. R. Acc. d. Fisiocritici. Ser. 6 Vol. 4. 1893). Aus den Untersuchungen ergiebt sich die Möglichkeit mit ziemlicher Annäherung den spezifischen elektrischen Widerstand eines flüssigen (geschmolzenen) Metalls bei seiner Schmelztemperatur durch Extrapolation zu bestimmen, indem man den Widerstand konzentrierter Legierungen oder auch Amalgame untersucht. Mit steigendem Gehalt an Metall nähert sich dieser immer mehr dem des reinen Metalls. Die Legierungen brauchen nicht die Temperatur des Schmelzpunktes des reinen Metalls zu haben, der Widerstand gerade bei dieser Temperatur kann auch extrapoliert werden. *M. Le Blanc.*

---

31. 1. Lichterscheinungen von Leitern, die von elektrischen Entladungen durchströmt werden und in verdünnter Luft stehen. Note I (Estr. d. Elettricista I, Nr. 6 und Note II. Estr. d. Atti d. R. Acc. d. Fisiocritici, Ser. 4, Vol. 4, 19). **2. Fortpflanzung der Elektrizität durch die Luft von Leitern, die durch den**

elektrischen Strom glühend gemacht worden sind (Estr. d. Elettricista II, Nr. 4, 5, 6, 7) von G. Vicentini. Die Titel kennzeichnen den Inhalt genügend. Wegen der verschiedenen Einzelheiten, die ein rein physikalisches Interesse haben, mag auf das Original verwiesen werden. *M. Le Blanc.*

---

32. Über die Oxydationsgeschwindigkeit beim Phosphor von K. Ikeda (Journ. of the College of Science. Japan). Eine an der Oberfläche eines Probierrohrs angebrachte Phosphorschicht, durch Wasser im Probierrohr auf konstante Temperatur gehalten, wird in eine abgeschlossene Luftmenge gebracht. Die Geschwindigkeit der stattfindenden Oxydation wird in zwei Versuchen bestimmt resp. durch Druckänderung bei konstantem Volum, oder Volumänderung bei konstantem Druck. Im letzten Fall zeigte sich die Geschwindigkeit der Sauerstoffkonzentration proportional, im ersteren war dieselbe Beziehung annähernd erfüllt, es schien jedoch ein beschleunigender Faktor hinzuzutreten. *v. H.*

---

33. Zur Geschichte und Kritik des Carnotschen Wärmesatzes von E. Mach (Wien. Ak. Ber. **101**, Dez. 1892). Der Verf. weist mit Recht darauf hin, dass mehrere Gedanken, die gegenwärtig bezüglich der Energetik in den Vordergrund treten, sich in seinen früheren Schriften mehr oder weniger deutlich ausgesprochen finden. Er zeigt alsdann nochmals, wie auch für andere Energieformen Sätze ähnlich dem Carnotschen gültig seien, und formuliert den allgemeinen Satz: Wird von einer Energieart $w' + w$ vom Potentialwert v_1 der Anteil w' in andere Formen verwandelt, so erfährt der Rest w einen Fall auf das Potential v_2, wobei die Gleichung besteht

$$-\frac{w'}{v'} + w\left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1}\right) = 0.$$

(Der Ref. möchte hierzu bemerken, dass diese Fassung der nach seiner Meinung irrtümlichen Vorstellung Vorschub leistet, als befände sich, wenn eine Energiemenge des Potential v zeigt, die ganze Menge auf diesem Potential. Vielmehr liegt die Sache so, dass das Potential (oder die Intensität) das Mass der Konzentration der Energie ist, so dass eine bestimmte Energiemenge, deren Potential ursprünglich bis v reichte, nach dem Verbrauch eines bestimmten Anteiles notwendig ein niedrigeres Potential v' zeigen muss, dessen Wert zu dem ursprünglichen sich verhält, wie der übrig gebliebene Energieanteil zur ursprünglichen Menge. Das jederzeit gemessene Potential einer Energieart ist also nur der Maximalwert derselben, ebenso wie die Höhe einer Flüssigkeitssäule nicht die Höhe sämtlicher Bestandteile dieser Säule bezeichnet, sondern nur die des (unendlich kleinen) höchsten Teiles.)

Nachdem die Übereinstimmung im Verhalten der verschiedenen Energiearten betont worden ist, wird auf die Unterschiede insbesondere der Wärme hingewiesen, welche in den Leitungserscheinungen liegt, für die die anderen Formen kein Analogon haben; diese liegen aber, wie der Verf. entgegen einer von bedeutenden Forschern vertretenen Ansicht betont, ausserhalb des Carnot-Clausiusschen Gesetzes.

Zum Schluss teilt der Verf. eine Reihe ungemein aufklärender historisch-kritischer Bemerkungen mit, die in seiner wohlbekannten unabhängigen Denkweise durchgeführt sind; leider lassen sie sich im Auszuge nicht wohl wiedergeben. *W. O.*

---

34. Über die Schwierigkeit, mit welcher Wasser aufgelösten Sauerstoff abgiebt von A. H. Gill (The Technology Quarterly 5, 3. 1893). Nach längerem Erwärmen eines bei niederer Temperatur mit Luft gesättigten Wassers in offenen Kolben wurde stets noch ein mehr oder minder grosser Überschuss an Sauerstoff gefunden; $6^1/_2$ Stunden bei 30° liessen z. B. noch eine Übersättigung von 24% bestehen. *W. O.*

---

35. Wirkung der Temperatur auf das Drehvermögen der Flüssigkeiten von U. Aignan (C. r. **116**, 725—727. 1893). Colson hat darauf hingewiesen, dass Isobutylamyläther bei — 30° das Zeichen seiner optischen Drehung umkehrt. Der Verf. weist darauf hin, dass wenn ein Gemenge eines rechts- und eines linksdrehenden Körpers vorliegt, dies sich je nach der Temperatur und der angewandten Lichtart rechts-, links- oder nichtdrehend ausweisen kann. Er hält es für möglich, dass in dem erwähnten Falle ein solches Verhältnis vorliegt. *W. O.*

Bücherschau.

Lehrbuch der anorganischen Chemie von V. Meyer und P. Jacobson. In zwei Bänden. 1. Bd., 2. Hälfte, 2. Abteilung, Bogen 37 bis 71. Leipzig, Verlag von Veit & Co. 1893. Preis Mk. 13.—.

Mit der vorliegenden Lieferung ist von dem bereits früher (**6**, 60) angezeigten Werk der erste Band, den allgemeinen Teil und die Fettkörper enthaltend, abgeschlossen. Was den allgemeinen Charakter des Werkes anlangt, so kann auf das früher Gesagte verwiesen werden. Die Verff. haben es verstanden, ein interessantes Buch über ein vielfach etwas trockenes und monotones Material zu schreiben, und ihre Absicht, nicht sowohl ein Buch zum Nachschlagen oder Auswendiglernen, sondern eines zum Lesen zu schreiben, bestens erreicht. Auf technisch wichtige Verbindungen einerseits, und im Vordergrunde stehende wissenschaftliche Fragen andererseits ist besondere Rücksicht genommen worden, und die Vorrede zählt eine stattliche Reihe von gelegentlichen Mitarbeitern auf, denen die Verff. einzelne Teile des Werkes zur Begutachtung vorgelegt haben, um nirgendwo veraltetes oder unsachgemässes zu bringen.

Für den Physiko-Chemiker wird es von Interesse sein, die physikalischen Verhältnisse der behandelten Verbindungen ausgiebigst berücksichtigt zu finden; so sind beispielsweise fortlaufend die Dissociationskonstanten der Säuren, soweit sie bekannt sind, mitgeteilt, und gegebenenfalls zu den Schlüssen benutzt worden, die sich aus ihnen bezüglich der Konstitution und anderer Fragen ziehen lassen.

Das Werk ist A. von Baeyer, „dem Meister der chemischen Forschung", gewidmet. *W. O.*

Die Phasenregel und ihre Anwendungen von Dr. W. Meyerhoffer. 72 S. Leipzig und Wien, F. Deuticke. 1893. Preis Mk. 1.50.

Der von W. Gibbs unter zahllosen anderen Ergebnissen abgeleitete Satz, dass n Stoffe nicht mehr als $n + 2$ koëxistierende Phasen gleichzeitig bilden können, (in welchem Falle es nur einen einzigen Wert von Druck und Temperatur giebt, für welchen die Koëxistenz möglich ist), während in Bezug auf die bestimmenden

Veränderlichen um so mehr Freiheit herrscht, je geringer die Zahl der wirklich vorhandenen Phasen im Vergleich mit den möglichen $n + 2$ ist, hat sich namentlich in den Händen von Bakhuis Roozeboom als ein nützlicher Führer bei der Deutung komplizierter Gleichgewichtszustände bewährt. Der Verf. bemüht sich, an einer Reihe von Beispielen die Art zu zeigen, in welcher diese Phasenregel Anwendung findet, und sie so einem weiteren Publikum zugänglich zu machen. Obwohl er offenbar die Bedeutung der fraglichen Regel im Verhältnis zu den anderen vorhandenen Methoden etwas überschätzt (die Regel hat den Nachteil, dass sie in die Genesis der verschiedenen Gleichgewichte keine unmittelbare Einsicht gewährt, sondern diese sozusagen von aussen dekretiert), so ist dennoch die Arbeit, an deren sachlicher Richtigkeit nichts zu erinnern ist, mit Dank entgegenzunehmen, da sie eine Angelegenheit weiteren Kreisen näher bringt, deren Bedeutung ausser Zweifel steht. *W. O.*

Spezielle Methoden der Analyse, Anleitung zur Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie von G. Krüss. 2. Aufl. XII u. 96 S. Hamburg und Leipzig, L. Voss. 1893. Preis: Mk. 3·50.

Von dem bereits angezeigten vorliegenden Werkchen ist in kurzer Frist die zweite Auflage nötig geworden: ein Beweis für das Interesse, das mehr und mehr den Methoden der physikalischen Chemie entgegengebracht wird. Gegen die erste Auflage zeigen sich einige Veränderungen; so sind 4 Seiten über die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit eingeschaltet. Dagegen fehlt noch jede Anweisung zur Messung von Brechungskoëffizienten. *W. O.*

Studien über Dampfspannkraftsmessungen. In Gemeinschaft mit P. Schröter und anderen Mitarbeitern von G. W. A. Kahlbaum. Mit 9 lithographischen und drei Kurventafeln. XII und 315 Seiten. Basel, B. Schwabe. 1893.

Das vorliegende Buch enthält die Ergebnisse mehrjähriger sorgfältiger und mühevoller experimenteller Studien über die Dampfdruckfrage. Zunächst wird neues Material beigebracht, welches die Gleichheit der nach der statischen und dynamischen Methode erhaltenen Beziehung zwischen Temperatur und Druck erweist.

Die Arbeit enthält Dampfdruckbestimmungen an Wasser, Quecksilber, den normalen Fettsäuren bis zur Kaprinsäure, einigen Isosäuren, an Monochloressigsäure, und schliesslich an verschiedenen Lösungen und Gemischen. Der Verf. hat keine Mühe gescheut, um durch Anwendung verschiedenartiger Methoden und Apparate seine Ergebnisse zu sichern, und sie dürfen demgemäss zu den zuverlässigsten gerechnet werden, welche zur Zeit bekannt sind.

Auf die Ableitung allgemeiner Resultate verzichtet der Verf. absichtlich, diese sollen in einem zweiten Teil vorgebracht werden. Hoffentlich schliessen sie sich nicht an die seltsame „Siedegleichung“ von Pless, $S = D + C + A + O + H + Z$, an, für welche der Verf. eine schwerlich berechtigte Vorliebe zeigt.

Die numerischen Ergebnisse der Arbeit an den Fettsäuren sind in drei Kurventafeln von riesiger Ausdehnung zur Darstellung gebracht, welche von der grossen Einheitlichkeit der erhaltenen Zahlen eine gute Anschauung geben.

W. O.

Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire, publ. sous la direction de M. Léauté. Paris, Gauthier-Villars et G. Masson.

Von der nützlichen Sammlung kleiner Handbücher, von der einige Bände vor kurzem (**11,** 853) angezeigt worden sind, liegen der Redaktion drei weitere: G. Lavergue, Les turbines; L. Naudin, Fabrication des vernis; A. Hébert, Examen sommaire des boissons falsifiées vor. Da die Gegenstände, welche in diesen Bänden behandelt werden, für die Leser der Zeitschrift von keinem näheren Interesse sind, muss sich der Ref. mit der Titelanzeige begnügen. *W O.*

Kurzes Lehrbuch der Chemie. Organische Chemie von Dr. F. Krafft. IX und 725 S. Leipzig und Wien, F. Deuticke. 1893. Preis: Mk. 15.—.

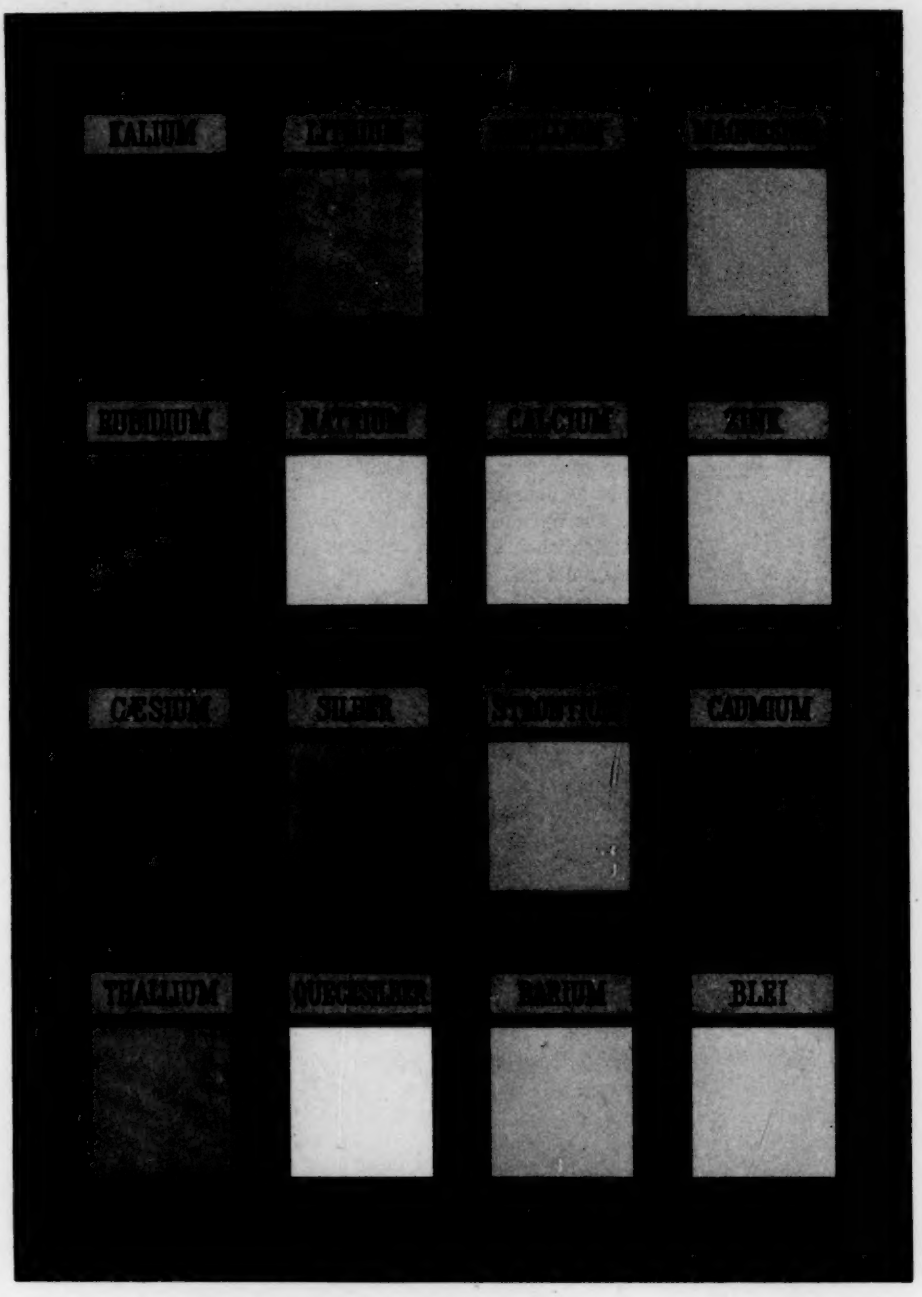
Dem an früherer Stelle (**8,** 698) erwähnten ersten Bande seines Lehrbuches hat der Verf. jetzt einen zweiten nachfolgen lassen, der die organische Chemie behandelt. Über den sachlichen Inhalt ist nicht viel zu sagen, da derselbe, wie der Verf. in der Vorrede betont, sich bezüglich der Behandlung des Stoffes so wenig als möglich von dem Gebräuchlichen unterscheidet. Was den Vortrag anlangt, so scheint dem Ref. wie früher das hypothetische Element, welches die Kinderschuhe der Wissenschaft darstellt, noch viel mehr im Vordergrunde zu stehen, als der thatsächlichen wissenschaftlichen Entwicklung der Chemie entspricht. Freilich ist sich der Ref. bewusst, mit dieser Äusserung zunächst nicht viel mehr, als ein entrüstetes Oho! bei denen, die es zunächst angeht, hervorzurufen. Wird doch noch heutzutage die Erfindung einer neuen Hypothese von vielen als eine bedeutsame wissenschaftliche Leistung angesehen, während der Gang der wirklichen Wissenschaft nicht auf die Aufstellung, sondern auf die Beseitigung der Hypothesen abzielt. *W. O.*

Zur Erinnerung an Josef Stefan von A. v. Obermayer. 72 S. Wien und Leipzig, W. Braumüller. 1893. Preis: Mk. 1.40.

Das Schriftchen enthält eine warm und lebendig geschriebene Biographie des vor kurzem verstorbenen bedeutenden Physikers; es ist im übrigen durch die eingehende Darlegung und Behandlung der führenden Gedanken in Stefans Arbeiten von bestimmtem wissenschaftlichem Interesse. Gewährt doch eine genauere Kenntnis des Weges, auf welchem die Forscher zu ihren Ergebnissen gelangt sind, weit mehr Hilfsmittel zum Eindringen in diese, als ein blosses Studium ihrer Arbeiten. *W. O.*

Berichtigung zum XII. Band.

Seite	188	Zeile	9 v. u.	lies	elektrolytischen	für	elektrischen,
„	189	„	6 v. o.	„	Kaliumnitrat	„	Natriumnitrat,
„	189	„	17 v. u.	„	an	„	von,
„	190	„	9 v. u.	„	desselben	„	derselben,
„	194	„	10 v. o.	„	10 cm^3	„	10%,
„	194	„	3 v. u.	„	mässig	„	wässrig,
„	195	„	6 v. o.	„	Kalziumoxalat	„	Kaliumoxalat.



Verlag v. Wilh. Engelmann in Leipzig. Lith. Anst. v. E. A. Funke, Leipzig.

Farben fester Violurate.

Über die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene einiger Säuren und Salze in verschiedenen Lösungsmitteln.

Von

Otto Humburg.

Um für die Beurteilung der Frage nach dem Zusammenhang zwischen der elektromagnetischen Drehung der Polarisationsebene in Lösungen von Elektrolyten und dem Dissociationszustande, in welchem sich die letzteren befinden, weiteres Material zu schaffen, habe ich die nachstehend beschriebenen Versuche ausgeführt.

Die Messungen wurden mit demselben Apparat und nach demselben Verfahren ausgeführt, wie die des Herrn Schönrock[1]). Zur Bestimmung der Konzentration der Lösungen wurden die Flüssigkeiten und die bis zum konstanten Gewicht teils bei 100°, teils über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Salze in einem Kolben mit eingeschliffenem Glasstopfen zunächst für sich und darauf mit dem Lösungsmittel auf mg genau gewogen. Bei der Berechnung der Molekulardrehungen wurde das Perkinsche Verfahren eingeschlagen. In 100 Gewichtsteilen der Lösung sind a Gewichtsteile des Körpers, dessen Rotation bestimmt werden soll, und b Gewichtsteile des Lösungsmittels enthalten. Da nun das Gewicht einer bestimmten Menge Substanz gleich dem Produkt aus der Anzahl der Molekeln und dem Gewicht der einzelnen Molekel ist, so muss sein

$$a = mM_1 \qquad b = nM_2$$

$$m = \frac{a}{M_1} \qquad n = \frac{b}{M_2}.$$

Es verhält sich mithin die Anzahl der Molekeln des Salzes zu der des Lösungsmittels wie $\frac{a}{M_1} : \frac{b}{M_2}$ oder auf 1 Molekel der zu untersuchenden Substanz kommen $\frac{bM_1}{aM_2}$ Molekeln der Flüssigkeit. Das Gesamt-

[1]) Diese Zeitschr. 11, 753. 1893.

molekulargewicht der Lösung, das für die Formel

$$d_m = \frac{w.M}{w_{H_2O}.s.18}$$

erfordert wird, berechnet sich aus dem oben Entwickelten

$$M = M_1 + \frac{b M_1}{a M_2} M_2$$

$$M = \frac{M_1}{a}(a+b) = \frac{M_1.100}{a},$$

so dass man als Endgleichung für die molekulare Drehung der Lösung erhält

$$d_m = \frac{w.M_1.100}{w_{H_2O}.s.18.a}.$$

Durch Subtraktion der dem Lösungsmittel entsprechenden Rotation von der molekularen Drehung erhält man dann die molekulare Ablenkung der Polarisationsebene durch die gelöste Substanz.

Als Lösungsmittel für die Fettsäuren wurden Alkohol und Äther, deren Anwendung wohl am nächsten lag, aus nahe liegenden Gründen nicht gewählt. Bei Äthylalkohol lag die Gefahr einer langsamen Esterbildung sehr nahe, die die Resultate stark beeinflusst hätte, und Äther war wegen der zu grossen Flüchtigkeit ausgeschlossen, da bei allen diesen Untersuchungen die Konstanz der Mischung Grundbedingung ist und das Verdampfen kleiner Mengen Äther während der verschiedenen Manipulationen nicht zu vermeiden ist. Deshalb entschloss ich mich, auf den Rat von Herrn Dr. Jahn, zu Benzol und Toluol für die Fettsäuren, während für die anorganischen Salze neben Wasser der Methylalkohol gewählt wurde.

Bevor an die eigentliche Untersuchung geschritten werden konnte, musste die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene für das Wasser, dessen Rotation als Einheit aller ferneren Messungen zu setzen war, sowie für die drei anderen Lösungsmittel, Benzol, Toluol und Methylalkohol, bestimmt werden. Die folgenden Tabellen, in denen die direkt gefundenen und die daraus berechneten Zahlen niedergelegt sind, enthalten in der ersten Kolumne die beobachtete Drehung der Polarisationsebene in Minuten. Die Zahlen in der mit J überschriebenen Reihe geben die durch das Silbervoltameter gemessene Intensität des galvanischen Stromes in Ampère an und w bedeutet die aus diesen beiden Werten für die Stromintensität gleich 1 Ampère berechnete Ablenkung der Polarisationsebene. $s\frac{16}{4}$ ist die Dichte der Lösung bei 16° auf Wasser bei 4° als Einheit bezogen, nach der Reduktion des Ge-

wichtes auf den luftleeren Raum. Die Zahlen unter d_m sind endlich die gesuchten Molekulardrehungen.

Tabellle I.

Substanz	D	J	w	s	d_m
Wasser	65·950	0·65071	101·350		
	66·350	0·66003	100·525		
	65·335	0·64978	100·548		
	65·210	0·64180	101·605		
	73·418	0·72838	100·796		
			100·965	1	1
Benzol	129·84	0·56872	228·353		
	159·73	0·69701	229·167		
	142·49	0·62612	227·577		
	126·25	0·55575	227·165		
			228·066	0·88422	11·0629
Toluol	121·64	0·58686	207·273		
	118·68	0·57603	206·034		
	121·15	0·59155	204·809		
	119·20	0·57826	206·133		
			206·062	0·8694	12·0256
Methylalkohol	49·721	0·69601	71·437		
	49·486	0·69209	71·502		
	49·633	0·69094	71·834		
	49·847	0·69024	72·217		
			71·7475	0·7941	1·5898

Der von C. A. F. Kahlbaum bezogene Eisessig wurde durch Ausfrieren von den letzten Spuren aufgelösten Wassers befreit und darauf die elektromagnetische Drehung der reinen Säure bestimmt.

Tabelle II.

Essigsäure	54·108	0·68619	78·852		
	53·401	0·68724	77·703		
	28·517	0·35465	80·409		
	28·847	0·36583	78·854		
			78·955	1·0557	2·4746

Durch Mischen genau gewogener Mengen reiner Säure und Wasser ergaben sich folgende vier Lösungen, deren Ablenkung der Polarisationsebene ermittelt wurde.

Tabelle III.

Essigsäure	65·146	0·67800	96·085		
in Wasser	69·266	0·73196	94·631		7·6682
$a = 39·077\,\%$	69·309	0·73136	94·767		5·2084
			95·161	1·0508	2·4598

Substanz	D	J	w	s	d_m
	71·890	0·73286	98·096		
II.	75·594	0·76416	98·925		17·462
$a = 18·204\,\%$	74·315	0·75492	98·441		15.011
			98·487	1·0251	2·451
	77·117	0·78205	98·609		
III.	77·144	0·77952	98·964		25·205
$a = 12·780\,\%$	75·865	0·76133	99·647		22·800
			99·073	1·0177	2·405
	69·654	0·68560	101·597		
IV.	70·994	0·70334	100·938		42·560
$a = 7·766\,\%$	62·581	0·62328	100·404		40·073
			100·980	1·0109	2·487

Die aus dem Drehungsvermögen der Lösungen unter der Voraussetzung der einfachen Summation berechnete Rotation der Essigsäure differiert nur unbedeutend von dem für die reine Säure gefundenen Wert, und die mässigen Abweichungen sind durch die nicht auszuschliessenden Beobachtungsfehler bedingt. Es wurden nun durch Mischen gewogener Mengen Eisessig und Benzol bez. Toluol Lösungen von bekannter Konzentration bereitet und auf ihre Drehung untersucht. Die in Tabelle IV zusammengestellten Zahlen beweisen, dass sich auch hier die molekulare Drehung der Essigsäure nicht geändert hat.

Tabelle IV.

Essigsäure	130·89	0·70751	184·993		
in Benzol	134·19	0·72749	184·456		21·1820
$a = 31·317\,\%$	133·82	0·72287	185·124		18·6642
			184·858	0·9221	2·5178
	142·22	0·70856	200·717		
II.	139·68	0·69678	200·470		36·952
$a = 19·823\,\%$	137·04	0·69574	200·632		34·435
			200·606	0·9062	2·517
	116·19	0·54458	213·353		
III.	101·06	0·47809	211·387		72·7333
$a = 10·7985\,\%$	103·99	0·48904	212·678		70·2645
			212·473	0·8951	2·4688
Essigsäure	134·48	0·77460	173·611		
in Toluol	127·99	0·76968	174·128		23·0785
$a = 27·446\,\%$	113·81	0·65690	173·247		20·7322
			173·662	0·9072	2·3463
	116·25	0·72085	161·277		
II.	112·94	0·70140	161·014		14·9950
$a = 38·492\,\%$	92·178	0·57021	161·655		12·5620
			161·315	0·9248	2·4330

Substanz	D	J	w	s	d_m
	146·14	0·74806	195·361		
III.	128·17	0·65690	195·113		76·2571
$a = 9·6055\,\%$	125·05	0·64182	194·829		73·8051
			195·101	0·8813	2·4520

In gleicher Weise verfuhr man bei der Untersuchung der Propion-, Butter-, Mono- und Dichloressigsäure. Auch hier ergaben sich für die Lösungen Zahlen, die die Richtigkeit des Verdetschen Satzes und die Unabhängigkeit der molekularen Drehung von der chemischen Natur des Lösungsmittels erwiesen.

Tabelle V.

Substanz	D	J	w	s	d_m
Propionsäure	55·768	0·65580	85·039		
	56·003	0·66562	84·137		
	59·011	0·68141	86·204		
			85·127	0·9973	3·4833
Propionsäure	58·860	0·60601	96·999		
in Wasser	58·957	0·59810	98·584		10·9602
$a = 35·5575\,\%$	58·158	0·59243	98·169		7·4673
			97·917	1·0253	3·4929
	65·669	0·65469	100·306		
II.	60·936	0·60972	99·941		39·214
$a = 10·332\,\%$	61·825	0·61747	100·126		35·759
			100·124	1·0085	3·455
Propionsäure	162·53	0·78011	208·345		
in Benzol	164·91	0·79439	207·592		
$a = 15·0319\,\%$	162·12	0·77937	208·017		62·7980
	159·95	0·77152	207·322		59·3263
			207·819	0·8958	3·4717
Propionsäure	130·01	0·74496	174·521		
in Toluol	131·66	0·76079	173·062		
$a = 29·9668\,\%$	129·95	0·75251	172·683		26·0660
	127·53	0·74009	172·309		22·6056
			173·144	0·9020	3·4604
	109·69	0·57862	189·567		
II.	108·01	0·57692	187·213		
$a = 15·8894\,\%$	109·11	0·57527	189·661		54·7001
	109·42	0·57542	190·156		51·2031
			189·149	0·8856	3·4970
Propionsäure	80·013	0·44993	177·833		
in Benzol	78·499	0·43852	179·010		
II. $a = 37·2596\,\%$	76·266	0·42706	178·583		21·1800
	74·296	0·41993	176·925		17·6731
			178·088	0·9183	3·5069

Substanz	D	J	w	s	d_m
Buttersäure	67·446	0·74478	90·559		
	67·030	0·74433	90·054		
	59·859	0·66398	90·151		
			90·251	0·9633	4·5465
Buttersäure in Wasser $a = 35·090\,\%$	69·530	0·69723	99·724		
	69·649	0·70648	98·586		13·6142
	67·111	0·68307	98·250		9·0636
			98·853	1·0042	4·5506
II. $a = 24·502\,\%$	69·618	0·69425	100·276		
	67·851	0·68582	98·934		19·6192
	68·347	0·68607	99·621		15·0970
			99·610	1·0056	4·5222
III. $a = 12·6299\,\%$	65·479	0·65459	100·031		
	70·362	0·69851	100·733		38·3972
	68·089	0·67352	101·093		33·8951
			100·619	1·0069	4·5021
Buttersäure in Benzol $a = 34·1865\,\%$	123·19	0·67699	181·968		
	119·25	0·65150	182·996		28·538
	119·68	0·65973	181·402		24·028
			182·122	0·9059	4·510
$a = 6·0295\,\%$	148·41	0·67713	219·172		
	134·16	0·61051	219·754		199·062
	126·95	0·58005	218·863		194·522
			219·263	0·8866	4·540
Buttersäure in Toluol $a = 35·9134\,\%$	111·25	0·67099	165·801		
	111·44	0·66843	166·716		25·0281
	111·52	0·66654	167·323		20·5264
			166·613	0·8996	4·5017
II. $a = 9·7705\,\%$	119·93	0·61353	194·949		
	120·67	0·61456	196·348		110·835
	110·85	0·56592	195·880		106·226
			195·729	0·8771	4·609
Monochloressigsäure in Wasser $a = 20·4558\,\%$	61·922	0·60003	103·198		
	60·397	0·58658	102·965		
	57·186	0·56152	101·842		24·2996
	55·604	0·54040	102·894		20·4605
			102·725	1·0770	3·8391
II. $a = 13·2168\,\%$	68·774	0·67819	101·409		
	63·571	0·62385	101·901		38·3550
	57·713	0·56213	102·669		34·5490
			101·993	1·0485	3·8060
Monochloressigsäure in Benzol $a = 8·1816\,\%$	139·54	0·63439	219·956		
	137·67	0·62368	220·743		154·161
	132·22	0·60101	219·994		150·438
			220·231	0·9101	3·723
Monochloressigsäure in Toluol $a = 5·6385\,\%$	120·76	0·59785	201·987		
	115·91	0·57406	201·906		210·562
	112·34	0·55389	202·822		206·722
			202·238	0·8877	3·840

Substanz	D	J	w	s	d_m
Dichloressigsäure	75·632	0·67028	112·837		
	74·466	0·66389	112·165		
	74·560	0·65580	113·694		
	74.061	0·66041	112·145		
			112·710	1·5488	5·1770
Dichloressigsäure in Wasser $a = 7·4751\,\%$	71·643	0·69774	102·678		
	71·089	0·69768	101·894		94·0984
	68.468	0·67382	101·612		88·9035
			102·061	1·0322	5·1949
Dichloressigsäure in Benzol $a = 24·4065\,\%$	138·17	0·65441	211·134		
	130·14	0·61254	212·461		62·5755
	128·62	0·60833	211·431		57·3375
			211·675	0·9860	5·2380
Dichloressigsäure in Toluol $a = 24·6976\,\%$	136·65	0·71551	190·984		
	135·45	0·70663	191·676		
	126·69	0·65868	192·349		56·5748
	123·14	0·64188	191·850		51·4121
			191·715	0·9761	5·1627
II. $a = 7·5869\,\%$	81·830	0·40780	200·662		
	77·663	0·38441	202·033		210·5465
	74·099	0·36643	202·213		205·3910
			201·636	0·8980	5·1555

Wenn nun auch bezüglich der Fettsäuren der Einwand erhoben werden könnte, dass dieselben in wässrigen Lösungen einer zu wenig weit gehenden Dissociation verfallen, so trifft dieser Einwand für die verhältnismässig stark dissociierten Chloressigsäuren nicht mehr zu. Es wurde nun, um stark dissociierte Verbindungen in derselben Richtung zu untersuchen, die elektromagnetische Drehung für einige Salze in wässrigen und methylalkoholischen Lösungen ermittelt. Es wurden solche Salze gewählt, die sich ziemlich leicht in Methylalkohol lösen: Jodkalium, Bromnatrium, Ammoniumnitrat und Baryumbromid. Die Konzentration der Lösungen für das erste Salz wurde durch Mischen gewogener Mengen bestimmt. Gleichfalls sollte auch in den anderen Fällen verfahren werden, allein die Lösungen erwiesen sich als trübe, so dass eine genaue Einstellung des Analysators bei der 800 mm betragenden Flüssigkeitssäule nicht erlangt werden konnte. Nach dem Filtrieren waren die Mischungen brauchbar; da aber nach den Untersuchungen von Landolt die Konzentration bei einer solchen Operation sich ändert, so musste der Salzgehalt der Lösungen von neuem bestimmt werden. Dies geschah bei den Solutionen des Bromnatriums durch Eindampfen gewogener Flüssigkeitsmengen und Bestimmung des Rückstandes im Platintiegel. Für die Lösungen des Ammoniumnitrates wurde

die Konzentration durch Bestimmung des Ammoniaks, für die des Baryumnitrats durch Brombestimmungen nach den üblichen Methoden ermittelt. Die Resultate dieser Analysen waren folgende.

NaBr in H_2O.

10·2346 g Lösung gaben 3·0402 g *NaBr* $a = 29{\cdot}705\ \%$,

NaBr in $CH_3.OH$ Lösung (1).

8·7764 g Lösung = 0·6462 g *NaBr* 7·3630 %
15·6544 „ „ = 1·1524 „ „ 7·3615 % $a = 7{\cdot}3622\ \%$

NaBr in $CH_3.OH$ Lösung (2).

10·7010 g Lösung = 1·0224 g *NaBr* 9·5542 % $a = 9{\cdot}5524\ \%$
12·8433 „ „ = 1·2266 „ „ 9·5505 %

$NH_4.NO_3$ in H_2O. Lösung (1).

5·5405 g Lösung = 0·27649 g NH_3 $a = 23{\cdot}484\ \%$

NH_4NO_3 in H_2O. Lösung (2).

6·2833 g Lösung = 0·18772 g NH_3 $a = 14{\cdot}059\ \%$

$NH_4.NO_3$ in $CH_3.OH$. Lösung (1).

4·4378 g Lösung = 0·05359 g NH_3 $a = 5{\cdot}683\ \%$

NH_4NO_3 in $CH_3.OH$. Lösung (2)

3·9631 g Lösung = 0·11160 g NH_3 $a = 13{\cdot}252\ \%$

$BaBr_2$ in H_2O.

18·6850 g Lösung = 3·1926 g *AgBr* $a = 13{\cdot}497\ \%$

$BaBr_2$ in $CH_3.OH$. Lösung (1)

14·4700 g Lösung = 3·2645 g *AgBr* = 17·820 % $a = 17{\cdot}847\ \%$
9·4869 „ „ = 2·1469 g *AgBr* = 17·875 %

$BaBr_2$ in $CH_3.OH$. Lösung (2).

11·6089 g Lösung = 1·8451 g *AgBr*, $a = 12{\cdot}554\%$.

Die Zahlen über die elektromagnetische Drehung dieser Salze sind in der Tabelle VI niedergelegt. Gleichzeitig hatte Herr cand. phys. Ed. Schroeder die Güte, für diese Lösungen das Leitungsvermögen zu bestimmen. Ich möchte nicht versäumen, an dieser Stelle ihm hierfür meinen besten Dank auszusprechen. In der Tabelle VII, die die von Herrn Schroeder gefundenen Daten enthält, ist in der ersten Rubrik der mit Hilfe der Wheatstoneschen Brücke ermittelte Widerstand angegeben. Durch Division der Kapazität des Gefässes, die zu 21886·4 gefunden wurde, durch den Widerstand w erhielt man das spezifische Leitvermögen k. Daraus wurde die molekulare Leitfähigkeit l_m berechnet, indem man k mit der Anzahl Liter v multipliziert, in denen eine Grammmolekel Substanz gelöst ist.

Tabelle VI.

Substanz	D	J	w	s	d_m
Jodkalium in Wasser $a = 39{\cdot}0736\,\%$	147·02	0·74578	197·042		
	146·73	0·74239	197·639		33·3553
	143·76	0·72631	197.927		14·4120
			197·536	1·3835	18·9433
II. $a = 15{\cdot}4670\,\%$	94·200	0·71140	132·416		
	88·105	0·66293	132·902		69·4665
	90·345	0·68327	132·224		50·5152
			132·514	1·1258	18·9513
Jodkalium in Methylalkohol $a = 9{\cdot}1409\,\%$	63·817	0·73000	87·448		
	63·231	0·72686	86·992		
	61·639	0·70442	87·504		100·984
	62·487	0·71606	87·265		81·977
			87·302	0·8633	19·007
II. $a = 8{\cdot}2279\,\%$	60·066	0·70639	85·033		
	59·348	0·69078	85·914		110·899
	60·219	0·70215	85·764		91·989
			85·570	0·8560	18·910
Bromnatrium in Wasser $a = 29{\cdot}705\,\%$	103·628	0·67979	152·443		
	103·706	0·67772	153·021		
	103·148	0·67876	151·967		22·7566
	103·752	0·67673	153·314		13·5714
			152·686	1·2793	9·1852
Bromnatrium in Methylalkohol $a = 7{\cdot}3622\,\%$	48·919	0·59929	81·629		
	51·135	0·62334	82·034		
	51·388	0·63071	81·477		73·5827
	50·899	0·62544	81·381		64·3906
			81·630	0·8535	9·1921
II. $a = 9{\cdot}5524\,\%$	62·050	0·73270	84·687		
	61·255	0·72464	84·531		57·6582
	50·124	0·58650	85·463		48·4536
			84·894	0·8730	9·2046
Ammoniumnitrat in Wasser $a = 23{\cdot}48\,\%$	61·512	0·62652	98·181		
	61·445	0·61190	98·131		16·663
	63·054	0·64423	97·876		14·513
			98·063	1·1024	2·150
II. $a = 14{\cdot}06\,\%$	58·470	0·58636	99·716		
	59·578	0·59686	99·819		29·3982
	57·894	0·57862	100·055		27·2280
			99·863	1·0629	2·1702
Ammoniumnitrat in Methylalkohol $a = 5{\cdot}68\,\%$	44·193	0·59584	74·169		
	42·990	0·58778	73·138		
	43·016	0·59706	72·046		68·1720
	42·973	0·58916	72·938		65·9640
			73·073	0·8297	2·2080

Substanz	D	J	w	s	d_m
II.	42·986	0·59001	72·856		
	43·745	0·59928	72·996		28·202
$a = 13·25\%$	42·854	0·58753	72·939		26·018
			72·930	0·8584	2·184
Brombaryum	65·697	0·56129	117·048		
in Wasser	65·213	0·55958	116·539		
	65·307	0·56300	115·998		124·491
$a = 13·497\%$	65·144	0·56127	116·064		105·990
			116·412	1·0315	18·501
Brombaryum	62·061	0·67716	91·649		
	59·768	0·64122	91·087		
in Methylalkohol	57·756	0·62686	92·135		86·5173
$a = 17·847\%$	59·587	0·64758	92·014		67·9234
			91·721	0·9701	18·5939
	50·402	0·59055	85·347		
II.	50·577	0·58920	85·841		
	49·855	0·59183	84·239		121·272
$a = 12·554\%$	49·780	0·58675	84·840		102·778
			85·067	0·9125	18·494

Tabelle VII.

Substanz	w	k	v	l_m
Jodkalium in Wasser, nach Kohlrauschs Messungen				103
Jodkalium in Methylalkohol	1032·47	21·194		
	1034·68	21·149		
	1033·28	21·178		
		21·174	2·1036	44·541
II.	1134·16	19·294		
	1130·14	19·362		
	1127·29	19·411		
		19·356	2·3568	45·620
Bromnatrium in Wasser	115·16	190·05		
	114·76	190·71		
	114·71	190·80		
		190·52	0·2710	51·639
Bromnatrium	1165·52	18·774		
in Methylalkohol	1167·48	18·743		
	1174·25	18·635		
		18·717	1·6393	30·682
II.	985·87	22·196		
	988·16	22·145		
	992·63	22·045		
		22·129	1·2351	27·333
Ammoniumnitrat	98·404	222·41		
in Wasser	98·519	222·15		
	98·834	221·45		
		222·00	0·3090	68·600

Substanz	w	k	v	l_m
II.	145·54	150·38		
	145·46	150·46		
	145·52	150·40		
		150·41	0·5356	80·523
Ammoniumnitrat in Methylalkohol	1028·33	21·284		
	1028·71	21·276		
	1027·15	21·308		
		21·289	1·6975	36·137
II.	458·97	47·686		
	458·74	47·710		
	458·84	47·699		
		47·698	0·7032	33·543
Brombaryum in Wasser	306·48	71·412		
	306·32	71·448		
	306·55	71·390		
		71·416	1·9448	138·89
Brombaryum in Methylalkohol	1068·19	20·489		
	1067·21	20·508		
	1068·19	20·489		
		20·495	1·7154	35·156
II.	1358·7	16·108		
	1359·7	16·134		
	1359·3	16·138		
		16·127	2·5925	41·810

Die in der Tabelle VI enthaltenen Zahlen für die Molekulardrehungen in wässrigen und alkoholischen Lösungen stimmen sehr gut miteinander überein, so dass man wohl ihre Identität annehmen kann. Zu einem ganz anderen Resultat gelangt man beim Vergleich der für das Molekularleitvermögen ermittelten Zahlen. Dieselben weichen für die beiden Lösungsmittel stark voneinander ab; die Salze haben im Methylalkohol durchweg ein kleineres Molekularleitvermögen als im Wasser, was auf eine geringere Dissociation hinweist. So ergiebt sich denn auch aus der Untersuchung dieser Salze, dass der Einfluss der Dissociation auf die elektromagnetische Drehung, falls er besteht, ein zu geringer ist, um mit Hilfe der üblichen Messmethoden nachgewiesen werden zu können.

Es wurden nun schliesslich noch die elektromagnetischen Drehungen einiger substituierten Fettsäuren sowie die Chlor- und Bromderivate einiger Kohlenwasserstoffe ermittelt, für welch letztere Schönrock die Rotation bereits gemessen hat. Die Resultate der diesbezüglichen Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Für die Mono- und Dichloressigsäure sind die Zahlen auf den Seiten 406 und 407 angegeben worden.

Tabelle VIII.

Substanz	D	J	w	s	d_m
Trichloressigsäure in Wasser $a = 20{\cdot}6568\,\%$	55·328	0·52599	105·189		
	49·021	0·46113	106·308		41·5011
	48·152	0·45878	104·955		34·9669
			105·484	1·1094	6·5342
II. $a = 10{\cdot}4288\,\%$	67·326	0·65262	103·163		
	65·193	0·63693	102·357		84·7143
	61·236	0·58913	103·942		78·1885
			103·154	1·0528	6·5258
Trichlorbuttersäure in Wasser $a = 20{\cdot}2963\,\%$	64·179	0·61469	104·409		
	62·833	0·60001	104·720		50·203
	62·208	0·59704	104·193		41·760
			104·441	1·0796	8·443
II. $a = 32{\cdot}6527\,\%$	57·861	0·54356	106·939		
	57·424	0·53022	108·302		30·6341
	57·591	0·53478	107·691		21·9346
			107·644	1·1335	8·6995
Monobromessigsäure in Wasser $a = 30{\cdot}9545\,\%$	64·681	0·58773	110·052		
	66·312	0·59715	111·046		22·9710
	66·376	0·59596	111·377		17·2631
			110·825	1·1913	5·7079
II. $a = 19{\cdot}9427\,\%$	49·696	0·46465	106·954		
	50·976	0·47763	106·706		
	48·327	0·45021	107·344		36·8309
	48·247	0·44668	108·012		31·0690
			107·254	1·1161	5·7619
Tribromessigsäure in Wasser $a = 32{\cdot}0282\,\%$	59·130	0·49721	118·923		
	63·196	0·53787	117·495		47·2811
	63·304	0·53644	118·007		34·9769
			118·142	1·2735	12·3042
II. $a = 20{\cdot}5283\,\%$	71·982	0·65183	110·430		
	77·755	0·68935	112·789		76·0966
	68·788	0·62610	109·868		63·8036
			111·029	1·1602	12·2930
III. $a = 8{\cdot}5535\,\%$	61·564	0·58970	104·639		
	39·269	0·37673	104·235		188·500
	62·139	0·58949	105·413		176·201
			104·762	1·0606	12·299
Äthylenbromid	120·11	0·58586	205·016		
	115·15	0·55913	205·952		
	116·65	0·57121	204·218		
			205·062	2·1843	9·7021
Amylenbromid	98·124	0·58696	167·172		
	99·771	0·59673	167·196		
	96·498	0·57981	166·432		
			166·933	1·6670	12·6684

Substanz	D	J	w	s	d_m
Amylchlorid	52·559	0·48638	108·059		
	56·284	0·52214	107·796		
	54·232	0·51071	106·189		
	55·134	0·51247	107·585		
			107·407	0·8739	7·1848
Amylchlorid (tert.)	63·567	0·60386	105·269		
	66·609	0·62705	106·226		
	65·227	0·62420	104·496		
	64·827	0·61382	105·613		
			105·401	0·8665	7·1103
Amylbromid	69·536	0·53046	131·086		
	71·021	0·53767	132·091		
	74·801	0·56470	132·461		
	72·301	0·54983	131·497		
			131·784	1·2161	9·0006
Chlorbenzol	143·69	0·63562	226·060		
	143·18	0·63805	224·406		
	134·28	0·59667	225·041		
	126·88	0·59397	223·780		
			224·822	1·1062	12·5781
Benzylchlorid	110·40	0·50628	218·052		
	123·39	0·55920	220·664		
	105·76	0·48371	218·654		
			219·123	1·1118	13·7128
Chlortoluol	137·63	0·66175	207·986		
	143·62	0·68277	210·347		
	136·16	0·65096	209·160		
	134·83	0·64751	207·744		
			208·809	1·0810	13·4004

Bei näherer Betrachtung der Zahlen, welche für die elektromagnetische Drehung der substituierten Fettsäuren gefunden wurden, beobachtet man mit dem Eintritt eines Chlor- oder Bromatoms ein Wachsen der Rotation, welches bei den gechlorten Essigsäuren im Mittel 1·3518 und bei den gebromten Essigsäuren 3·2711 für jedes eintretende Chlor- und Bromatom beträgt.

$CH_3.COOH$	2·4746	1·3479	
$CH_2Cl.COOH$	3·8225	1·3545	
$CHCl_2.COOH$	5·1770	1·3530	
$CCl_3.COOH$	6·5300		
		1·3518	
$CH_3.COOH$	2·4746	3·2603	
$CH_2Br.COOH$	5·7349		
$CHBr_2.COOH$	fehlt	$2\times 3·2819$	
$CBr_3.COOH$	12·2987	3·2711	

$CCl_3.(CH_2)_2.COOH$	8·5712
$CH_3.(CH_2)_2.COOH$	4·5465
Cl_3	= 4·0267
Cl	= 1·3416.

Die substituierten Essigsäuren sind durch den Austritt von 1, 2 und 3 Wasserstoffatomen und gleichzeitigen Eintritt von ebensoviel Chloratomen gebildet. Legt man die von Perkin ermittelte Drehung der Polarisationsebene durch ein Wasserstoffatom zu Grunde, so berechnet sich daraus die Atomdrehung für Chlor und Brom zu

1·352	3·271
+ 0·254	+ 0·254
1·606 = Cl	3·525 = Br.

Die Atomdrehung des Brom beträgt also angenähert das Doppelte der des Chlors. Zu einem ähnlichen Resultat war Jahn in seinen Untersuchungen über die Drehung der anorganischen Salze gekommen. Dieselben Atomdrehungen finden sich nun für die genannten Halogene wieder, wenn man die molekularen Drehungen der Chlor- und Bromderivate einiger Kohlenwasserstoffe mit denen der reinen Kohlenwasserstoffe vergleicht. Durch Gegenüberstellung geeigneter Körper, deren Rotation in Tabelle IX angegeben ist, findet man folgende Werte für Chlor und Brom.

Chlorbenzol	12·578		Chlortoluol	13·400	
Benzol	11·063		Toluol	12·026	
	1·515			1·374	
	+ 0·254			+ 0·254	
	1·769			1·628	

Amylchlorid	7·185		Amylbromid	9·001		Amylenbromid	12·669
Pentan	5·811		Pentan	5·811		Pentan	5·811
	1·374			3·190			6·858
	0·254			0·254		H_2	= 0·508
	1·628			3·444		Br_2	= 7·366
							3·683

Als Mittel für Chlor und Brom werden folgende Zahlen erhalten:

1·769	
1·628	3·444
1·628	3·683
1·675 = Cl	3·563 = Br.

Diese Atomdrehungen stimmen befriedigend mit den aus den Säuren abgeleiteten Werten überein, und es scheint die elektromagnetische Rotation der Halogene in den Alkohol- und Säuresubstitutionsprodukten identisch zu sein.

Die Versuche für diese Arbeit wurden auf Veranlassung des Herrn Dr. H. Jahn im zweiten chemischen Universitätslaboratorium während des Wintersemesters 1892/93 ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle noch Herrn Geheimrat Prof. Dr. Landolt sowie Herrn Dr. Jahn für das rege Interesse, das sie meiner Arbeit entgegengebracht haben, meinen besten Dank auszusprechen.

Berlin, II. chemisches Institut der Universität, Juli 1893.

Die Doppelsalze von Kalium- und Magnesiumsulfat: Schönit und Kaliumastrakanit.

Von

J. K. van der Heide, Amsterdam.

(Mit 1 Textfigur.)

Zweck der Untersuchung. Vor etwa zehn Jahren teilten Precht und Wittgen Löslichkeitsbestimmungen einiger für die Stassfurter Industrie wichtigen Salzkombinationen mit. Höchst eigentümlich zeigten sich dabei die auch graphisch dargestellten Resultate[1]) beim Kaliummagnesiumsulfat-Chlornatrium, und mein Zweck war die auffallenden Knicke und Krümmungen der betreffenden Linien durch die seither gewonnenen Einsichten zu deuten.

Als ich dann zunächst den bei etwa 52° auftretenden Richtungswechsel in Angriff nahm und dazu die Lösung der betreffenden Salze unterhalb und oberhalb 52° einengte, stiess ich sofort unter den letzten Umständen auf die Neubildung eines bis dahin unbekannten Salzes, das ich seitdem als Kaliumastrakanit $(SO_4)_2MgK_2\,4\,H^2O$ beschrieb[2]). Damit war zur Erzielung des Hauptzweckes eine Voraufgabe zu lösen und die Frage zu beantworten nach den Umständen, unter welchen dies Doppelsalz aus den beiden Einzelsalzen entsteht.

Um diese Lösung möglichst allgemein zu geben ist festgestellt, was aus beiden Einzelsalzen wird, falls dieselben in möglichst wechselndem Verhältnis mit beliebigen Wassermengen zusammengebracht werden dabei ist die Grenztemperatur nach unten bis zum kryohydratischen Punkte und nach oben bis zum Sieden der gesättigten Lösungen genommen. Selbstverständlich spielt bei der so aufgefassten Untersuchung auch das längst bekannte Doppelsalz Schönit $MgK_2(SO_4)_2\;6\,H_2O$ eine Rolle.

I. Umstände, unter welchen Schönit und Kaliumastrakanit sich bilden.

Wo bei dieser Untersuchung zwei aus denselben Einzelsalzen sich bildende Doppelsalze eine Rolle spielen, ist im grossen Ganzen zu er-

[1]) Berl. Ber. **15**, 1671.

[2]) Berl. Ber. **26**, 414. Dann auch Naupert und Wense: Berl. Ber. **26**, 873.

warten, was Meyerhoffer bei Kuprikalium- und Kupribikaliumchlorid erhielt[1]). Zwei Erscheinungen traten dabei in den Vordergrund, die Bildung des ersten Salzes $CuCl_3K$ aus dem letztern $CuCl_4K_2.2H_2O$ resp. bei Anwesenheit von Kupferchlorid (57°) und von Kaliumchlorid (92°). Ähnlich liess sich hier bei bestimmten und verschiedenen Temperaturen die Bildung des Kaliumastrakanits aus Schönit erwarten, je nachdem Kaliumsulfat oder Magnesiumsulfat vorhanden war. Beide Temperaturen sind dann auch faktisch gefunden und in erster Linie bestimmt worden.

Bildung von Kaliumastrakanit aus Schönit und Kaliumsulfat bei 92°. Zur Bestimmung dieser Umwandlungstemperatur wurde ein aus Reservoir und Stiel bestehendes Dilatometer mit Schönit beschickt, dasselbe oben angefeuchtet, wodurch etwas Kaliumsulfat sich ausscheidet; nach dem Auspumpen wird Petroleum eingeführt und dessen Niveau im Stiel zur Beurteilung abnormer Volumänderungen benutzt.

Bei Erhitzen im Ölbade zeigt sich anfangs regelmässige Ausdehnung; bei 81° steht das Niveau 119 auf der Millimeterschale und bleibt dort während einer Stunde; ebenfalls bei 91° auf 164. Bei 101° jedoch steigt der Initialstand 210 in einer Stunde auf 258. Umwandlung findet also zwischen 91° und 101° statt.

Im weiteren Versuche wird zur Bestätigung die Umwandlung bei 112° bewirkt und dann bis 89° zurückgegangen; eine allmähliche Kontraktion zeigt die Rückverwandlung an:

Nach	20	Minuten	215 mm
„	30	„	214 „
„	40	„	213 „
„	55	„	212 „
„	85	„	210 „

Im dritten Versuche wird bei 93° eine allmähliche Ausdehnung beobachtet:

Nach	30	Minuten	215 mm
„	60	„	215½ mm
„	90	„	216 mm
„	150	„	217 „
„	210	„	218 „

Sämtliche Ergebnisse sprechen für eine unweit 92° gelegene Umwandlungstemperatur. Dass dabei die Bildung von Kaliumastrakanit ins Spiel kommt, wird durch Krystallisationsversuche bestätigt; die Lösung beider Sulfate giebt, falls Sättigung an Kaliumsulfat vorliegt, eingeengt bei 100° Kaliumastrakanit, bei 80° dagegen Schönit.

[1]) Diese Zeitschr. 5, 97.

Bildung von Kaliumastrakanit aus Schönit und Magnesiumsulfat bei 72°. Das mit dieser Mischung gefüllte Dilatometer zeigte zunächst die Umwandlung des Magnesiumsulfats $MgSO_4 . 7 H_2O$ unter Verlust von einem Krystallwassermolekül. Da dieselbe durch Wiedemann auf ungefähr 50° bestimmt wurde[1]), ist in der Nähe davon zunächst dies Dilatometer untersucht und zum Vergleich ein ähnliches, nur mit Magnesiumsulfat beschicktes hinzugezogen. Bei 52° zeigen beide eine regelmässige Niveausteigerung, danach bei 46·5° das Umgekehrte. Umwandlungstemperatur also in beiden Fällen zwischen 46·5 und 52°.

Im zweiten Versuch wird bei 50° die Ausdehnung beobachtet und eine teilweise Umwandlung bewirkt; dann zeigen beide Dilatometer folgendes:

Temp.	Zeit in Min.	$MgSO_4 . 7 H_2O$ in mm	$MgSO_4 . 7 H_2O$ und Schönit in mm
47·2°	20	402	267
„	40	391	„
„	60	380	„
„	70	375	„
48°	20	382	275
„	50	381	277
„	80	380	278
„	125	378	279
48·5°	20	417	286
„	35	426	287
„	65	433	288·5

Die Umwandlungstemperatur liegt also im ersten Dilatometer zwischen 48° und 48·5°, also unweit 48·2°, im zweiten bei 47·2°, eine kleine Erniedrigung, die der schwach wasserentziehenden Wirkung des zugesetzten Schönits entspricht.

Die Kaliumastrakanitbildung erfolgte dann bei höherer Temperatur. Zum Vergleich wurde wieder das Magnesiumsulfatdilatometer hinzugezogen, dessen völlig normaler Ausdehnungsgang während der folgenden Beobachtungen die Umwandlung von Magnesiumsulfat selbst als Ursache ausschloss.

Bei 71° zeigte sich nichts Abweichendes, erst bei 81° trat allmähliche Ausdehnung ein. Umwandlung also zwischen 71° und 81°.

Im zweiten Versuche zeigte sich dann folgendes:

---

[1]) Wied. Ann. **17**, 571.

Temp.	Zeit in Min.	Niveau in mm
75·7°	20	476
„	50	478
„	80	480
„	110	482
70°	20	425
„	50	422
„	80	420
„	110	418
72·7°	30	443
„	90	444
„	150	445
„	210	446

Die Umwandlungstemperatur liegt also zwischen 70° und 72·7° und, wie die langsame Umwandlung im letzten Fall zeigt, in der Nähe von 72·7°, unweit 72° also.

Dass Kaliumastrakanitbildung hier eine Rolle spielt, zeigt dann wieder der Krystallisationsversuch; bei überschüssigem Magnesiumsulfat giebt die Lösung beider Salze schon bei 75° eingeengt Kaliumastrakanit statt Schönit.

Spaltung des Schönits in die beiden Einzelsulfate unter Aufnahme von Wasser bei — 3°. Nachdem also die beiden der Meyerhofferschen Untersuchung entsprechenden Umwandlungstemperaturen ermittelt waren, wurde noch eine dritte Umwandlung entdeckt, welche die Existenzgrenzen des Schönits nach unten abschliesst. Die Krystallisation einer Lösung beider Sulfate ergab in einer Winternacht eine vollkommen feste, teils aus Eis bestehende Masse, die beim Auftauen die Krystalle von Kalium- und Magnesiumsulfat nebeneinander zeigte; Schönit war abwesend, doch bildete er sich allmählich bei Zimmertemperatur unter Aufzehrung der erstgenannten Salze. Um die betreffende hier vorliegende Temperaturgrenze zu ermitteln, wird statt der dilatometrischen die bei niederer Temperatur bequemere thermometrische Methode benutzt. Etwa 80 g Schönit wurde mit 4 g Wasser gemischt und, unter Umrühren mit Thermometer, in Schnee und Salz abgekühlt; die Temperaturabnahme wurde dann pro Minute bestimmt:

Zeit	Temp.	Abnahme pro Min.
10·43	+ 6°	
		1·7°
10·46	+ 1°	
		0·75°
10·50	— 2°	
		0·13
10·54	— 2·5°	
		0·08°
11	— 3°	
		0·5°
11·2	— 4°	
		0·5°
11·7	— 6·5°	

Die Masse war jetzt vollkommen fest geworden. Mit Baumwolle umgeben, wird sie jetzt sich selbst überlassen und die Temperatursteigerung ermittelt:

Zeit	Temp.	Abnahme pro Min.
12·4	— 7°	
12·5	— 6°	1°
12·9	— 4°	0·5°
12·12	— 3°	0·33°
12·16	— 3°	0°
12·25	— 2·5°	0·05°
12·32	— 1·5°	0·14°

Die Masse war wiederum breiartig wie vorhin, und offenbar hat sowohl bei der Abkühlung als beim Erwärmen die Umwandlung bei — 3° stattgefunden.

Untere Grenze der Untersuchung. Kryohydratische Temperatur — 4·5°. Diese Beobachtung schliesst sich der vorigen an und lässt sich in gleicher Weise thermometrisch ausführen; nur wird mehr Wasser zugesetzt und also mit gesättigter Salzlösung gearbeitet. In Schnee und Salz sinkt das darein getauchte Thermometer, bis es bei — 4·5° stehen bleibt, während das Ganze zur Mischung von Eis und der beiden Sulfaten erstarrt. Weiter abgekühlt und dann sich selbst bei Zimmertemperatur überlassen, tritt wiederum bei — 4·5° der Ruhepunkt ein.

Obere Grenze der Untersuchung. Siedepunkte 102° und 103°. Da unsere Untersuchung sich auf das Arbeiten im offnen Gefäss beschränkt und demnach ein Dampfdruck oberhalb der Atmosphäre ausgeschlossen war, liegt bei steigender Temperatur die Grenze bei den Siedepunkten der betreffenden gesättigten Lösungen. Um zwei Fälle handelt es sich dabei, und zwar um Sättigung an Kaliumastrakanit, je nachdem Kalium- oder Magnesiumsulfat in Überschuss vorhanden war. Die Versuche sind leicht anzustellen, und bei geeignetem Verhältnis der Salzmenge wird beim Einengen der Lösung die Temperatur alsbald konstant resp. 102° und 103° für die beiden genannten Fälle.

Vereinfachung der Versuche durch Ausschluss einer der $MgSO_4.6H_2O$-Modifikationen als labil. Zur Abrundung unserer Untersuchung musste jetzt noch speziell das Verhalten der Magnesiumsulfat-Astrakanitmischung bis 103° verfolgt werden, um mögliche Umwandlung, speziell beim Sulfat, zu erkennen. Der Versuch mit den beiden Dilatometern wurde also wieder aufgenommen und jetzt mit Wiedemann (l. c.) konstatiert, dass unweit 90° (bei 88·5°) eine Kontrak-

tion eintritt, Folge von Bildung einer zweiten Modifikation $MgSO_4 . 6 H_2O$ aus der schon vorhandenen. Diese Kontraktion wird von einer kleinen Ausdehnung gefolgt, welche wohl davon herrührt, dass die neue Modifikation eine etwas andere Löslichkeit hat und somit die vom abgespaltenen Wassermoleküle herrührende im Dilatometer befindliche gesättigte Lösung sich etwas ändert. Die Verwicklung, welche das Auftreten zweier Modifikationen von $MgSO_4 . 6 H_2O$ mit sich führen würde, hebt sich auf durch den Nachweis, dass die eine bei allen Temperaturen, von 47·2° an, wo sie sich aus $MgSO_4 . 7 H_2O$ bildet, bis 88·5°, wo sie sich in die zweite Modifikation umwandelt, labil ist und bei einer Untersuchung wie hier, die nur stabile Umstände erzielt, ausfällt. Wir konnten diesbezüglich bestätigen, was auch Wiedemann fand, dass das benutzte Dilatometer, wo sich einmal die zweite Modifikation gebildet hat, bei neuem Erhitzen auf 47·2° nicht mehr die Bildung der ersten Modifikation zeigt, sondern nur die der zweiten, und dementsprechend bei 88·5° keine neue Erscheinung ergiebt; in zweiter Linie habe ich, in Übereinstimmung damit, nachweisen können, dass, wo einmal ein neu benutztes Dilatometer der Anwendung bei 88·5 eingetreten ist, dieselbe sich auch bei niederer Temperatur, deutlich noch bei 50° vollzieht.

Vereinfachung der Versuche durch Ausschluss der Kieseritbildung bei 106°. Eine zweite Vereinfachung rührt davon her, dass die Kieseritbildung eben noch ausserhalb unserer Untersuchungsgrenze liegt. Im Dilatometer liess sich die Beobachtung durch eintretende Dampfbildung nicht bis 103° verfolgen. Indessen wurde der Versuch durchgeführt, da ganz in der Nähe dieser Temperatur eine Umwandlung sich zeigte, indem eine Mischung vom Kaliumastrakanit und $MgSO_4 . 6 H_2O$ bei 106° im zugeschmolzenen Rohr teilweise schmolz, also Wasser ausschied und überdies nach Aufnahme in Wasser einen schwer löslichen Rückstand, wohl Kieserit ($MgSO_4 . H_2O$), zurückliess. Als dann dieselbe Mischung mit eingetauchtem Thermometer im verschlossenen Gefäss im Ölbade auf 120° erhitzt wurde, zeigte sich sehr scharf die Umwandlungstemperatur:

Zeit in Min.	Temp.	Steigung pro Min.
0	73°	
1	89°	16°
2	103°	14°
3	105°	2°
4	106°	1°
5	107°	1°
6	108°	1°
16	107°	− 0·01°

Zeit in Min.	Temp.	Steigung pro Min.
20	106·5°	— 0·12°
23	106°	— 0·07°
38	106°	0°
39	108°	2°
40	109°	1°
41	110°	1°

Äusserst scharf zeigt sich, sogar durch Sinken der Temperatur und dann Konstanz bei 106°, dass hier die Umwandlung vor sich geht.

Zusammenfassung der Resultate. Im vorigen sind folgende für die Untersuchung wesentliche Thatsachen festgestellt:

1. Temperatur — 4·5°. Untere Untersuchungsgrenze, kryohydratischer Punkt, wo aus Eis und den beiden Sulfaten sich die gesättigte Lösung der letzteren bildet.

2. Temperatur — 3°. Bildung von Schönit aus den beiden Sulfaten.

3. Temperatur 47·2°. Magnesiumsulfatheptahydrat verwandelt sich bei Anwesenheit von Schönit in Hexahydrat, die stabile Modifikation.

4. Temperatur 72°. Kaliumastrakanit bildet sich aus Schönit bei Anwesenheit von Magnesiumsulfathexahydrat, stabile Modifikation.

5. Temperatur 92°. Kaliumastrakanit bildet sich aus Schönit bei Anwesenheit von Kaliumsulfat.

6a. Temperatur 102°. Erste obere Untersuchungsgrenze. Siedepunkt der Lösung, gesättigt an Kaliumastrakanit und -Sulfat.

6b. Temperatur 103°. Zweite obere Untersuchungsgrenze. Siedepunkt der Lösung, gesättigt an Kaliumastrakanit und Magnesiumsulfathexahydrat, stabile Modifikation.

7. Temperatur 106°. Kieseritbildung bei Anwesenheit von Kaliumastrakanit.

II. Gesättigte Lösungen, welche mit Kalium- und Magnesiumsulfat zu erhalten sind.

Den im obigen bestimmten Umwandlungstemperaturen entsprechen bekanntlich in den Löslichkeitskurven schroffe Krümmungswechsel oder Knicke, so dass die Löslichkeitsbestimmung auf jedes zwischen derartigen Temperaturen eingeschlossene Kurvenstück zu richten ist.

1. Lösungen gesättigt an Schönit bei Anwesenheit von Kaliumsulfat. Die Existenz derselben begrenzt sich einerseits durch die bei — 3° erfolgende Spaltung des Schönits in die Einzelsulfate; andererseits durch die bei 92° eintretende Astrakanitbildung. Die Löslich-

keitsbestimmungen von Precht und Wittgen[1]) liegen hier als wertvolles Material vor. Wiewohl die Verfasser ohne absichtlichen Zusatz von Kaliumsulfat, also nur mit Schönit arbeiteten, zeigen ihre Bestimmungen, dass durch Wasserzusatz Kaliumsulfatausscheidung erfolgt ist; umgerechnet auf 100 Lösung ergiebt sich:

Temp.	K_2SO_4	$MgSO_4$	Temp.	K_2SO_4	$MgSO_4$
10°	9·4	9·8	60°	15·2	16·3
20°	10·9	10·8	70°	15·6	16·8
30°	12·4	11·8	80°	16	17·1
40°	13·8	13·1	80°	16·6	18·1
50°	14·7	14·8	90°	17·2	18·2

Durch Extrapolation ergiebt sich hieraus:

Temp. —3° K_2SO_4 7·45 $MgSO_4$ 8·5

Da jedoch nach dieser Angabe gerade in der Nähe von 90°, worauf es in zweiter Linie ankommt, etwas unsicheres ist, wie sowohl aus der graphischen Darstellung als aus Vergleich der beiden Zahlen für $MgSO_4$ bei 80° erhellt, habe ich bei 92° eine neue Bestimmung ausgeführt unter Verwendung der von van Deventer[2]) beschriebenen Apparate. Immer wurde dabei in duplo gearbeitet, bei steigender und sinkender Temperatur, und von den Resultaten das Mittel genommen. Zur Analyse wurde eine gewogene Menge der Lösung nach Eintrocknen bis 220° erhitzt und das wasserfreie Sulfatgemisch gewogen; dann darin das Magnesium als Pyrophosphat bestimmt. Resultat:

Temp. 92° K_2SO_4 17·6 $MgSO_4$ 18·7

Diese Bestimmung schliesst sich Prechts Resultaten insoweit an, dass beim Durchführen ihrer Linie für 60° und 80° No. 2 fast entsprechendes erhalten wird:

Temp. 92° K_2SO_4 17·44 $MgSO_4$ 18·88.

2. Sättigung an Kaliumastrakanit und -Sulfat. Diese Lösung schliesst sich der vorigen bei 92° an, wo die Umwandlung von Schönit in Astrakanit erfolgt. Zur Beurteilung vom begleitenden Krümmungswechsel in der Löslichkeitskurve ist folgende Bestimmung ausgeführt:

Temp. 98° K_2SO_4 18 $MgSO_4$ 18·5.

3. Sättigung an Schönit und Magnesiumsulfatheptahydrat Die Existenz dieser Lösungen fängt bei —3° an, worunter Zerfall des Schönits erfolgt; die betreffende Kurve stösst also dort mit (1) zusammen; bei 47·2° schliesst sie sich durch die Bildung des Magnesiumsul-

[1]) Berl. Ber. 15, 1671. [2]) Diese Zeitschr. 5, 560.

fathexahydrats ab. Bei diesen und den nachfolgenden Bestimmungen wurde zur Kontrolle der Analyse auch das Kaliumsulfat gewogen, indem nach Classen[1]) das Magnesium durch Ammoniumoxalat ausgeschieden und als Oxyd gewogen wurde und dann durch Eintrocknen des Filtrats und Glühen das Kalium als Sulfat bestimmt. Resultat:

Temp.	22°	K_2SO_4	8·8	$MgSO_4$	20·1
„	47·3°	„	9·9	„	27·9

4. Sättigung an Schönit und Magnesiumsulfathexahydrat. Diese Möglichkeit fängt bei 47·5° an und schliesst bei der Astrakanitbildung 72° ab. Der obigen Bestimmung ist also folgende zugefügt:

Temp.	72°	K_2SO_4	10·7	$MgSO_4$	29

5. Sättigung an Kaliumastrakanit und Magnesiumsulfathexahydrat. Diese Lösung tritt bei 72° auf, und die Richtung der betreffenden Kurve ist also durch eine Bestimmung bei 85° gegeben:

Temp.	72°	K_2SO_4	10·8	$MgSO_4$	29·4

III. Überblick und Diskusion der Resultate.

Graphische Darstellung. Die im obigen mitgeteilten Bestimmungen sind jetzt zum Überblick des ganzen in eine Zeichnung aufzutragen (siehe Figur), deren untere und obere Hälfte den Gehalt resp. an Kalium- und Magnesiumsulfat ergiebt; nach rechts die Temperatur wie ersichtlich.

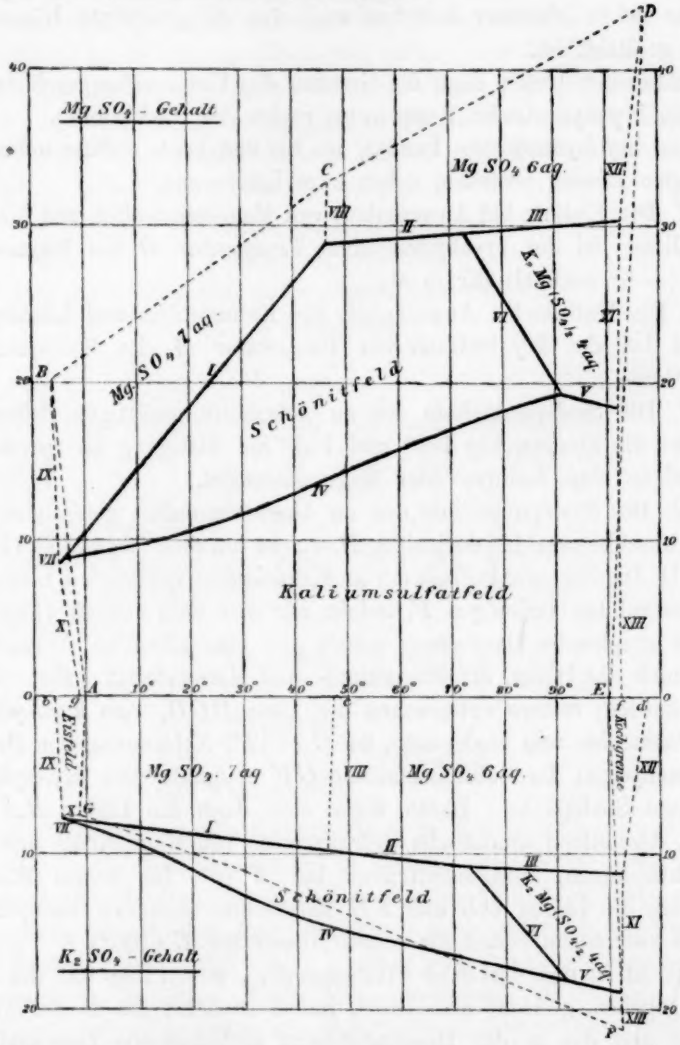
Zum Unterschied von Meyerhoffers Darstellung ist jedoch die Zeichnung so angelegt, dass sie gleichzeitig eine Projektion darstellt. Die obere Hälfte, welche den Magnesiumsulfatgehalt angiebt, stellt in gewohnter Weise die vertikale Projektionsebene vor, die untere Hälfte die horizontale, weshalb auch die dort angegebenen Kaliumsulfatmengen vertikal von 0 nach unten abgetragen sind. Die so erhaltenen Punkte sind dann in geeigneter Weise durch Kurven oder Linien zu verbinden, entsprechend Sättigung an den folgenden Salzen:

I. Schönit und Magnesiumheptahydrat: Siehe Seite 423.
II. „ „ Magnesiumhexahydrat: „ „ 424.
III. Astrakanit und „ „ „ 424.
IV. Schönit, „ Kaliumsulfat „ „ 422.
V. Astrakanit „ „ „ 423.

Bei jeder Umwandlungstemperatur, wo also zwei Löslichkeitskurven zusammenstossen, kommt nun aber noch eine dritte hinzu, deren Richtung aus den vorliegenden Daten leicht bestimmbar ist.

[1]) Analytische Chemie 2, 25.

VI. Da bei den Umwandlungstemperaturen II, III (72°) und IV, V (92°) Sättigung in beiden Fällen an Schönit und Astrakanit vorliegt, sind beide Punkte durch eine Linie VI zu verbinden, welche der Sättigung an den genannten Salzen entspricht.



VII. Links von I, IV (— 3°), wo Sättigung an den beiden einzelnen Sulfaten besteht, setzt sich die Kurve für die an beiden gesättigten Lösungen fort, die jedoch sehr kurz ist und schon bei —4·5° vom kryohydratischen Punkte unterbrochen wird.

VIII. Bei I, II (47·2°), wo Sättigung an beiden Hydraten des Magnesiumsulfats besteht, fängt auch die Kurve für die beiden gesättigten Lösungen an; einem zweiten Punkt davon C entspricht aber die bei 48·2° gesättigte Lösung des Magnesiumsulfats allein, da auch dann beide Hydrate neben einander bestehen und also die gesättigte Lösung an beiden gesättigt ist.

Schliesslich treten dann die Grenzen des Untersuchungsgebiets auf, links die kryohydratische Temperatur, rechts die Siedepunkte.

Vom kryohydratischen Punkte, wo Eis und beide Sulfate neben der gesättigten Lösung bestehen, gehen zwei Linien aus.

IX. Die Eislinie bei Anwesenheit von Magnesiumsulfat und Lösung; sie schliesst bei der kryohydratischen Temperatur B des Magnesiumsulfats (— 6° nach Guthrie) ab.

X. Die Eislinie bei Anwesenheit von Kaliumsulfat und Lösung; sie schliesst bei der kryohydratischen Temperatur G des Kaliumsulfats (— 1·2°) ab.

XI. Die Siedepunktslinie der an Astrakanit gesättigten Lösungen verbindet die Siedepunkte 102° und 103° bei Sättigung an genanntem Salz und an resp. Kalium- oder Magnesiumsulfat.

XII. Die Siedepunktslinie der an Magnesiumsulfat gesättigten Lösungen, abschliessend bei derjenigen D, welche nur dies Salz enthält (108°).

XIII. Die Siedepunktslinie der an Kaliumsulfat gesättigten Lösungen, abschliessend bei derjenigen F, welche nur dies Salz enthält (102°).

Die graphische Darstellung erhält nun eine allseitige Abrundung, indem auch die Daten für Magnesium- und Kaliumsulfat selbst eingetragen werden; erstere entsprechen der Linie BCD, vom kryohydratischen Punkte bis zum Siedepunkt, bei C (48.2°) Abtrennung von Hepta- und Hexahydrat; die Kaliumsulfatlinie GF ebenfalls vom kryohydratischen zum Siedepunkt. Daran fügen sich dann die Linien BA und GA an, darstellend sämmtliche Gefrierpunkte von Magnesium- und Kaliumsulfatlösungen, zusammentreffend bei A (0°) für reines Wasser; schliesslich die Linien DE und FE, darstellend sämtliche Siedepunkte, ebenfalls zusammentreffend für reines Wasser bei E (100°).

Einsicht in das wirkliche Flächengebilde, wovon hier nur die Projektion gegeben, gewinnt man leicht, indem zunächst das in der Vertikalebene und das in der Horizontalebene vorkommende Liniengebilde resp. $ABCDE$ und $AGFE$ berücksichtigt wird; dann links und rechts das fast senkrecht zur Temperaturaxe stehende Eis- und Kochfeld; schliesslich vorn das Kaliumsulfatfeld, fast vertikal, ein Ausdruck der von Magnesiumsulfat fast unbeeinflussten Löslichkeit des Kaliumsalzes.

Die Phasenregel[1]). Nach Gibbs ist ein Gleichgewicht bestimmt, falls die Stoffe in $n+1$ Phasen vorhanden sind; für unsern Fall (drei Stoffe $MgSO_4$, K_2SO_4, H_2O) heisst dies, dass die Lösung bei gegebener Temperatur in deren Zusammensetzung unabhängig von den Mengenverhältnissen sein wird, falls nur vier Phasen vorhanden sind. Von diesen vier Phasen ist in unseren Versuchen immer eine die Lösung und eine der darüber befindliche Dampf, wodurch, damit von konstanter Zusammensetzung, von Sättigung der Lösung die Rede sein kann, immer zwei sogen. Bodenkörper vorhanden sein müssen. Solches ist dann auch mit sämtlichen Löslichkeitskurven der Fall:

I.	Schönit	und	Magnesiumsulfatheptahydrat.
II.	„	„	Magnesiumsulfathexahydrat.
III.	Astrakanit	und	Magnesiumsulfathexahydrat.
IV.	Schönit	„	Kaliumsulfat.
V.	Astrakanit	„	„
VI.	„	„	Schönit.
VII.	Magnesiumsulfatheptahydrat	und	Kaliumsulfat.
VIII.	„	„	Hexahydrat.
IX.	„	„	Eis.
X.	Kaliumsulfat	„	„

Bei den Punkten, wo diese Linien sich schneiden, bei den Umwandlungstemperaturen also, treten immer $n+2$ Phasen, also drei „Bodenkörper" auf:

— 4·5°	Kaliumsulfat,	Heptahydrat,	Eis.
— 3°	„	„	Schönit.
47·2°	Hexahydrat	„	„
72°	„	, Astrakanit	„
92°	Kaliumsulfat,	„	„

Bei jeder Umwandlungstemperatur, in diesem Fall nach Bakhuis Roozeboom[2]) „Quintupelpunkt" zu nennen, weil fünf Phasen dort zusammentreffen können, kommen also die drei Löslichkeitskurven zusammen entsprechend den drei möglichen Kombinationen zu zwei oder drei Bodenkörpern. Auch van't Hoffs[3]) Regel der „Unvereinbarkeit von kondensierten Systemen" findet hier Anwendung. Wählt man z. B. den Fall bei — 3° so befinden sich dort als einander in Gleichgewicht haltende Systeme:

$$K_2SO_4 + MgSO_4.7\,aq. \rightleftarrows K_2Mg(SO_4)_2.6aq. + H_2O.$$

[1]) Siehe u. a. Meyerhoffer, Die Phasenregel. Wien. 1893.
[2]) Diese Zeitschr. 2, 513. [3]) Études de dynamique 164.

Die betreffende Regel sagt aus, dass hier, wo es sich um kondensierte Systeme handelt, die gleichzeitige Existenz im allgemeinen ausgeschlossen ist; entweder das erste oder das zweite System wird sich unter gänzlicher Aufzehrung des gegenüberstehenden entwickeln. Ersteres findet unterhalb -3^0, letzteres oberhalb -3^0 statt, während nur die Umwandlungstemperatur -3^0 durch das Gleichgewicht beider Systeme charakterisiert ist.

Während also die Anwesenheit von zwei Bodenkörpern durch Linien, diejenige von dreien durch den Schnittpunkt angedeutet wird, so ist die von einem einzigen in Form von zwischen den Linien befindlichen Feldern dargestellt:

1. Schönitfeld: Grenze I, II, VI, IV;
2. Astrakanit: „ III, VI, V, XI;
3. Kaliumsulfat: „ IV, V, XIII, *FG*, X, VII;
4. Heptahydrat: „ I, VII, IX, *BC*, VIII;
5. Hexahydrat: „ II, III, XII, *DC*, VIII;
6. Eis: „ *GAB*, IX, X.

Meyerhoffers Regel[1]). Die Einsicht in die eigentümlichen Löslichkeitsverhältnisse wird im jetzigen schon ziemlich verwickelten Fall bedeutend erleichtert durch Meyerhoffers Satz, dass die plötzliche Richtungsänderung in der Löslichkeitskurve bei der Umwandlungstemperatur nicht denjenigen Bodenkörper betrifft, welcher vorhanden bleibt. Folgende Thatsachen sind davon Ausdruck:

1. Umwandlungstemperatur 47·2°. Kaliumsulfat bleibt als Schönit vorhanden; Magnesiumsulfat wird von Hepta- zu Hexahydrat:

Temp.	SO_4K_2	$\frac{\Delta SO_4K_2}{\Delta t}$	SO_4Mg	$\frac{\Delta SO_4Mg}{\Delta t}$
22°	8·8		20·1	
		0·04		0·31
47·2°	9·9		27·9	
		0·03		0·04
72°	10·7		29	

also, wie auch aus der Zeichnung ersichtlich, die Kaliumsulfatlinie geht durch, die für Magnesium zeigt den Knick.

2. Umwandlungstemperatur 72°. Kaliumsulfat wird von Schönit zu Astrakanit; Magnesiumsulfat bleibt Hexahydrat:

47·2°	9·9		27·9	
		0·03		0·04
72°	10·7		29	
		0·007		0·03
85°	10·8		29·4	

3. Umwandlungstemperatur 92°. Kaliumsulfat bleibt ungeändert, Magnesiumsulfat wird von Schönit zu Astrakanit.

[1]) Diese Zeitschr. **5**, 118.

Temp.	SO_4K_2	$\frac{\Delta SO_4K_2}{\Delta t}$	SO_4Mg	$\frac{\Delta SO_4Mg}{\Delta t}$
80°	16·6		18·1	
		0·08		+ 0·05
92°	17·6		18·7	
		0·07		— 0·03
98°	18		18·5	

Anwendungen und Bemerkungen. Gestützt auf obige Betrachtung kann jetzt auch die graphische Darstellung zum Abschluss kommen, indem die Richtung der Linie VII, für die Löslichkeit des Sulfatgemisches, welche als zwischen — 3° und — 4·5° liegend schwer durch den direkten Versuch genau zu bestimmen ist, vorausgesagt werden kann. Der Kaliumsulfatgehalt wird unten durch die Fortsetzung von IV nach links gegeben sein, und der Magnesiumsulfatgehalt oben durch die Fortsetzung von I. So abgeschlossen kann die Zeichnung zur Voraussagung sämtlicher Krystallisationsresultate dienen; speziell für Schönit, das bis jetzt einzige Doppelsalz, dessen Existenzbedingungen beim Arbeiten im offnen Gefäss jetzt allseitig bestimmt sind, lassen sich sämtliche Temperatur und Mengenverhältnisse angeben, bei welchen es sich bildet. Auch was z. B. bei 85°, je nach den gewählten Mengen auftritt, ist jetzt vorauszusehen. Eine bei dieser Temperatur gezogene Vertikale schneidet das Liniensystem in drei Punkten:

IV. Grenze von Kaliumsulfat und Schönit.
Verhältnis von Kalium- zu Magnesiumsulfat 17·1:18·4 = 1:1·07.

VI. Grenze von Schönit und Kaliumastrakanit.
Verhältnis von Kalium- zu Magnesiumsulfat 15:23 = 1:1·53.

III. Grenze von Kaliumastrakanit und Hexahydrat.
Verhältnis von Kalium- zu Magnesiumsulfat 10·8:29·4 = 1:2·72.

Also je nachdem die Salzverhältnisse über 1:1·07, zwischen 1:1·07 und 1:1.53, zwischen 1:1·53 und 1:2·72, unter 1:2·72 liegen, entsteht durch Einengen bei 85° bis zur Krystallisation Kaliumsulfat, Schönit, Kaliumastrakanit oder Hexahydrat.

Einiges schliesslich, das bei der Untersuchung auffiel, sei noch speziell hervorgehoben:

1. Die durch Magnesiumsulfat veranlasste Steigung der Löslichkeit von Kaliumsulfat, z. B. bei 25°, auf 100 Lösung:

K_2SO_4	$MgSO_4$	
10·4	0	Kaliumsulfat,
11·7	11·3	„ Schönit,
9·6	18·3	Magnesiumsulfat, Schönit,
0	27·8	„

Bei höherer Temperatur kehrt sich dies Verhalten um, z. B. bei 92°, wo Kaliumsulfat allein 19·8, mit Astrakanit 17·6 ergiebt. Bei niederer

Temperatur scheint also in Lösung eine nicht unbeträchtliche Menge Doppelsalz (oder komplexe Ionen) vorhanden zu sein, das beim Erwärmen sich spaltet. Dies erklärt dann auch die eigentümliche allmähliche Krümmung in Prechts Löslichkeitskurve IV, die sich zwischen 30° und 50° zeigt.

Das Kaliumsulfatfeld dehnt sich dadurch in der unteren Hälfte unserer Zeichnung links etwas oberhalb IV aus.

2. Eine zweite Beobachtung, die ebenfalls auffiel, war die Erhöhung der kryohydratischen Punkte von Magnesiumsulfat (— 6°) durch Zusatz von Kaliumsulfat auf —4·5°. Diese Thatsache, im Gegensatz mit Schreinemakers Schlussfolgerung [1]), dass die kryohydratische Temperatur von zwei Salzen, die kein Doppelsalz bilden (was beide Sulfate unter — 3° nicht thun), niedriger ist als die kryohydratischen Temperaturen einer dieser Salze allein, schliesst sich den Löslichkeitsergebnissen an: bei — 4·5° wird die Löslichkeit von Magnesiumsulfat (20·2) durch Zusatz von Kaliumsulfat (7·3) auf 8·35 zurückgebracht. Ganz entsprechend erklärt sich die Erniedrigung der Siedepunkte von Magnesiumsulfatlösung (108·5) durch Zusatz von Kaliumsulfat (auf 103°).

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 77.

Über das Molekulargewicht des Wasserstoffsuperoxydes.

Von

G. Tammann.

Vor einigen Jahren [1]) teilte ich einige Gefrierpunktsbestimmungen an Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd in Wasser mit; dieselben ergaben, dass die relativen Gefrierpunktserniedrigungen mit der Konzentration ungewöhnlich schnell ansteigen. Da damals keine Gründe vorlagen, die Richtigkeit jener Bestimmungen zu bezweifeln, so wurde folgerichtig aus jenen Bestimmungen der Schluss auf ein Molekulargewicht des Wasserstoffsuperoxydes, entsprechend der Formel H_4O_4, gezogen.

Die späteren Bestimmungen von Carrara [2]) und Orndorff in Gemeinschaft mit White [3]) ergaben Gefrierpunktserniedrigungen, die proportional der Konzentration wachsen und sich durchaus der Formel H_2O_2 anschliessen. Die drei vorliegenden Bestimmungsreihen sind bei Orndorff und White übersichtlich zusammengestellt. Man ersieht aus jener Zusammenstellung, dass die Bestimmungen von Carrara und Orndorff-White unerheblich voneinander abweichen; dasselbe gilt von meinen Bestimmungen bei höheren Konzentrationen bezüglich derjenigen der beiden anderen Beobachter. Je verdünnter aber die Lösungen werden, desto grösser werden auch die Differenzen zwischen meinen Bestimmungen und denen der anderen Beobachter. Da bei den Bestimmungen von der konzentrierteren Lösung, deren Gehalt durch Titration mit Chamäleonlösung bestimmt worden war, ausgegangen wurde, und durch successive Verdünnung der konzentriertesten Lösung die übrigen erhalten wurden, so muss sich während der einige Stunden dauernden Ausführung der Bestimmungen eine nicht unbedeutende Menge Wasserstoffsuperoxyd zersetzt haben. Eine Zersetzung hatte ich früher für ausgeschlossen gehalten, da durch Titration der zweit-konzentriertesten

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 441. 1889.
[2]) Rendiconti della Acc. dei Lincei (5) I p. 19. 1892.
[3]) Diese Zeitschr. **12**, 63. 1893.

Lösung die der vorgenommenen Verdünnung entsprechende Verminderung des Gehalts gefunden wurde.

Eine wiederholte Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung einer verdünnten Lösung, 0·4 %, ergab einen Wert des Molekulargewichts, der von dem der Formel H_2O_2 entsprechenden nur innerhalb der Fehlergrenzen abwich. Demnach muss die früher aufgestellte Formel des Wasserstoffsuperoxydes H_4O_4 als auf ungenügenden Beobachtungen basierend verworfen werden und die von Carrara, Orndorff und White gegebene Formel H_2O_2 als die dem Molekulargewicht des Wasserstoffsuperoxydes in wässeriger Lösung entsprechende anerkannt werden.

Zum Schluss sei es gestattet, eine weitere Bestimmungsreihe, die von Herrn cand. O. Paulsen ausgeführt wurde, anzuführen. Die Lösungen wurden wie früher aus hydratischem Baryumsuperoxyd nach dem Verfahren von J. Thomsen[1]) durch Umsetzung mit Schwefelsäure hergestellt. Die so erhaltene Lösung reagierte vollkommen neutral, enthielt aber etwas Baryumchlorid, aus dem hydratischen Baryumsuperoxyd stammend, und Spuren von gelöstem Baryumsulfat. Um die Wirkung dieser Verunreinigung auf die Gefrierpunktserniedrigung kennen zu lernen, wurden 50 ccm der konzentriertesten Lösung verdampft, der Rückstand mit 25 ccm Wasser aufgenommen und die Gefrierpunktserniedrigung der so erhaltenen Lösung bestimmt, dieselbe betrug 0·034°. Aus der konzentriertesten Lösung wurden die anderen durch Verdünnen hergestellt. Dementsprechend wurden die direkt gefundenen Erniedrigungen durch Subtraktion der Erniedrigung für das in den Lösungen enthaltene Baryumchlorid korrigiert. In jeder Lösung wurde der Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd durch besondere Titration bestimmt.

Molekulargewicht $H_2O_2 = 34$.

g-Anzahl das H_2O_2 in 100 ccm Lösung	Beobachtete Erniedrigung	Korrektion	Molekulare Erniedrigung
1·021	0·584°	— 0·017°	18·87
0·776	0·443	— 0·013	18·84
0·582	0·330	— 0·010	18·70
0·164	0·092	— 0·007	18·49

[1]) Berl. Ber. **1874**, 73.

Über die Molekulargewichte der Flüssigkeiten.

Von

W. Ramsay und **J. Shields.**

(Mit 5 Textfiguren.)

Inhalt:

Erster Teil.

I. Einleitung 433
II. Historisches 435
III. Theoretisches 439
IV. Prüfung der Formel $\gamma(Mv)^{2/3} = k(\tau - d)$ 440
V. Ausnahmen und Association 441
VI. Korrektion der Formel in der Nähe der kritischen Temperatur 446
VII. Beschreibung der Apparate 447
VIII. Kontaktwinkel 452
IX. Versuchsdetails 454

Zweiter Teil.

X. Beschreibung des einfacheren Apparates 458
XI. Berechnung der Resultate 461
XII. Nicht-associierte Körper 464
XIII. Associierende Körper 467
XIV. Wasser 471
XV. Versuche von Eötvös und v. Schiff 472
XVI. Berechnung der kritisch. Temperaturen 474

Erster Teil.

I. Einleitung.

Ob Flüssigkeiten im allgemeinen ein höheres Molekulargewicht besitzen als ihre Gase, ist eine Frage, welche bis jetzt unentschieden geblieben ist. Man hat behauptet, dass einfache Moleküle eines Gases, sobald es in den flüssigen Zustand gelangt, sich zusammenhäufen, um grössere Komplexe zu bilden; doch äussert sich im Gegenteil van der Waals in der Vorrede seines berühmten Werkes „Über die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes“ in den Worten: „Streng genommen, habe ich noch mehr beweisen wollen, nämlich die Identität beider Aggregatzustände. Findet nämlich die schon zum Teil begründete Vermutung, dass auch im flüssigen Zustand die Moleküle nicht zusammenfallen, um grössere Atomkomplexe zu bilden, ihre volle Bestätigung, so giebt es zwischen den beiden Zuständen nur noch den Unterschied der grösseren oder kleineren Dichte: mithin nur einen qualitativen Unterschied.

„Dass Kontinuität vorhanden ist, kann nunmehr wohl als eine Thatsache angenommen werden, während die Identität noch einer weiteren Bestätigung bedarf. Obgleich das Vorhandensein auch der letzteren kaum zweifelhaft ist, gehen doch die Ansichten der Physiker auseinander“ [1]).

[1]) Übersetzung von Dr. J. Roth; Leipzig 1881.

Über diesen Gegenstand haben auch Ramsay und Young[1]) geschrieben. Sie glaubten bewiesen zu haben, dass, indem das Verhalten der dissociierenden Gase, wie Essigsäure, Stickstoffperoxyd u. s. w. zeigte, dass die Dampfdichten ihrer gesättigten Dämpfe mit fallender Temperatur sich stetig vermehrten, die Dampfdichte der stabilen Körper, z. B. Alkohol, Äther und andere, bei einer gewissen niedrigen Temperatur normal werden und bei noch niedrigeren Temperaturen normal bleiben.

Auch Nernst in seiner neulich erschienenen „Theoretischen Chemie" (Stuttgart, 1893) hat die Frage diskutiert. Er schreibt: „ ... Es liegt gewiss die Annahme nahe, dass, wenn eine Substanz sehr grosse Abweichungen von der Theorie der übereinstimmenden Zustände aufweist, dieselbe durch eine Änderung ihrer Molekulargrösse bei der Kompression oder bei der Verflüssigung hervorgebracht seien ..... Von Guye[2]) ist versucht worden, die kritische Dichte zur Entscheidung dieser Frage nach dem Molekularzustand beim kritischen Punkte zu verwenden, doch dürften gerade die bisherigen Messungen dieser Grösse zu unsicher und zu spärlich sein, um die Basis eines weiteren Vordringens in dieser Richtung bilden zu können".

Young[3]) hat auch in seiner Abhandlung „On the Generalisations of van der Waals" eine Bemerkung gemacht, welche diesen Punkt berührt. Er schreibt: — „It will be seen that with the alcohols the differences from the other substances become generally more marked as the critical point is approached. At the highest pressure the vapour-density of methyl alcohol is very distinctly higher than that of any member of the first or second group at the corresponding pressure; and this fact appears to favour the conclusion of M. Guye and others, that some of the molecules of methyl alcohol at the critical point, and at all temperatures, are more complex than in the ordinary gaseous state ... There is no doubt that these bodies do show marked differences in many of their properties from the majority of compounds; and the most plausible explanation of these differences seems to be the existence of complex molecules in the liquid state, although there is ample proof that they are not present in the saturated vapours at low temperatures."

Hier sollte die Abhandlung von Henry nicht unerwähnt bleiben, doch sind seine Ergebnisse mehr von der Natur von Analogien als von Beweisen.

---

[1]) Proceedings of the Physical Society of London **8**, 127.

[2]) Thèse. Paris 1891.

[3]) Proceedings of the Physical Society of London **9**, 257.

Der Grund, weshalb wir keine genaue Kenntnis der Molekulargewichte der Flüssigkeiten besitzen, ist, dass bis jetzt keine kolligative Eigenschaft der Flüssigkeiten untersucht worden ist, welche uns Aufschluss über ihre Konstitution geben könnte. Wir haben eine solche Untersuchung ausgeführt; sie betrifft die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten und deren Änderung mit der Temperatur. Dabei gewinnt man eine ziemlich genaue Kenntnis des Molekularzustandes einer Flüssigkeit, und wo Molekularkomplexe existieren, kann man den Gang der Dissociation oder Spaltung mit genügender Genauigkeit verfolgen.

In folgender Abhandlung werden wir geben:

1. einen Beweis, dass die Oberflächenspannung meistens eine lineare Funktion der von dem kritischen Punkte abwärts gerechneten Temperatur ist;

2. eine Untersuchung verschiedener Flüssigkeiten in dieser Beziehung, wodurch man ihre Molekulargewichte im flüssigen Zustande bestimmen kann.

II. Historisches.

Obgleich viele Abhandlungen über die Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Temperatur von mancher Seite erschienen sind, brauchen wir bloss zwei in Betracht zu nehmen. Von diesen Arbeiten giebt R. Schiff[1]) eine vollständige Liste, also brauchen wir dieselbe nicht zu wiederholen. Die Arbeit von Schiff werden wir gelegentlich nachher behandeln; wir möchten eher diejenige von Eötvös[2]) hier näher betrachten. Dies ist um so notwendiger, denn, obschon die von Eötvös aufgestellten Gleichungen den unsrigen sehr ähneln, sind sie doch gründlich verschieden; und die Vordersätze, worauf Eötvös seine Theorie gründet, lassen sich nicht zu diesem Zweck benutzen.

Eötvös fängt mit der von van der Waals aufgestellten Definition an, dass korrespondierende Zustände diejenigen sind, wo, bei verschiedenen Flüssigkeiten, die Gleichungen gelten:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{p_2 T_1}{p_1 T_2}. \qquad (1)$$

(V_1 und V_2 sind die Molekularvolumina von zwei gesättigten Dämpfen; v_1 und v_2 die ihrer Flüssigkeiten mit den Dämpfen in Berührung; p_1 und p_2 sind korrespondierende Drucke, und T_1 und T_2 korrespondierende absolute Temperaturen.)

[1]) Annalen **233**, 47. [2]) Wied. Ann. **27**, 452.

Der Druck auf einer Oberfläche, worauf n Moleküle liegen, ist $np_1v_1^{2/3}$, da $v^{1/3}$ der mittleren linearen Entfernung zwischen den Molekülen proportional ist. Die Oberflächenspannung senkrecht zu einer Linie von m Molekülen ist $m\gamma_1 v_1^{1/3}$. Für eine zweite Flüssigkeit sind die Ausdrücke respektiv $np_2v_2^{2/3}$ und $m\gamma_2 v_2^{1/3}$.

Zunächst wird behauptet, dass Körper, welche sich in korrespondierenden Zuständen befinden, ähnliche mechanische Eigenschaften besitzen, hauptsächlich diejenigen, welche sich auf die zwischen ihren Teilen wirkenden Kräfte und ihre Energien beziehen. Sich auf diese Behauptung stützend, bildet er sich eine Proportionalität zwischen $\gamma v^{2/3}$, der Oberflächenenergie, und pv, der Volumenergie. Dass eine gewisse Analogie hier besteht, wird wohl niemand leugnen; doch werden wir bald zeigen, dass hier keine Proportionalität in Wirklichkeit existiert.

Diese vermutete Proportionalität ergiebt:

$$\frac{\gamma_1}{p_1 v_1^{1/3}} = \frac{\gamma_2}{p_2 v_2^{1/3}}, \tag{2}$$

sowie auch

$$\frac{\gamma_1 v_1^{2/3}}{p_1 v_1} = \frac{\gamma_2 v_2^{2/3}}{p_2 v_2}, \tag{3}$$

und indem

$$\frac{v_1 p_1}{v_2 p_2} = \frac{T_1}{T_2},$$

$$\frac{\gamma_1 v_1^{2/3}}{T_1} = \frac{\gamma_2 v_2^{2/3}}{T_2}. \tag{4}$$

Zwei Substanzen, welche sich in übereinstimmenden Zuständen befinden, behalten solche Zustände, nach van der Waals, wenn die Temperaturen proportional zu T_1 und T_2 sich verändern; oder mit anderen Worten, wenn die durch die Temperatur hervorgebrachte Zustandsveränderung, bei irgend welcher korrespondierenden Temperatur, der Temperatur proportional ist.

Also schliesst Eötvös, dass

$$T_1 \frac{d}{dT}\left(\frac{\gamma_1 v_1^{2/3}}{T_1}\right) = T_2 \frac{d}{dT}\left(\frac{\gamma_2 v_2^{2/3}}{T_2}\right).$$

Diese Gleichung behauptet, dass das Änderungsverhältnis der molekularen Oberflächenenergie mit der Temperatur von zwei beliebigen Flüssigkeiten dasselbe ist.

Wir haben es für ratsam gehalten, die Ansichten von Eötvös etwas ausführlich auseinander zu legen, da, obgleich seine Behauptung wahr ist, jedenfalls für die von uns zwischen weiten Temperaturgrenzen untersuchten Flüssigkeiten seine Vordersätze kaum berechtigt erscheinen.

Diese Vordersätze lassen sich numerisch untersuchen; und obschon Young eine solche Untersuchung in verschiedenen Abhandlungen ausgeführt hat, erscheint es zweckmässig die Grösse der Fehler in einem spezifischen Fall zu erweisen.

Gleichung (1) lässt sich leicht in der Form $\frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{p_2 v_2}{T_2}$ mittels Ergebnissen von Ramsay und Young[1]) für Äthyläther, und von Young[2]) für Benzol prüfen.

	Benzol	Äther
Korrespondierende Temperaturen	339·95° Abs.	282·95° Abs.
Drucke bei diesen Temperaturen	495·5 mm	291·1 mm
Molekularvolumina	93·95 ccm	101·86 ccm
$\frac{pv}{T}$	136·94	104·79

Die letzten Zahlen sollen nach Eötvös gleich sein, d. h. 136·94 = 104·79.

Bei höheren Temperaturen giebt es eine bessere Übereinstimmung.

Korrespondierende Temperaturen	521·5° Abs.	434·1° Abs.
Drucke	21752 mm	16088 mm
Molekularvolumina	137·81 ccm	150·26 ccm
$\frac{pv}{T}$	5748·2	5568·6

Hier soll auch nach Eötvös 5748·2 = 5568·6 sein, eine Annahme, welche der Thatsache widerspricht.

Jetzt versuchen wir Gleichung (3), welche aus Gleichung (1) abstammt, unter der Voraussetzung, dass pv mit $\gamma v^{2/3}$ korrespondiert.

	Benzol		Äther	
	I.	II.	I.	II.
Korrespondierende Temperaturen	339·95°	521·5°	282·95°	434·1°
$\gamma v^{2/3}$ in Dynen	453·6	70·7	382·6	54·2
pv	46552	2997600	29651	2417400
$\frac{\gamma v^{2/3}}{pv}$	0·009744	0·0000236	0·01290	0·0000224

Auch hier soll 0·00974 = 0·0129; und 0·0000236 = 0·0000224. Bei höheren Temperaturen stimmen die Zahlen wieder besser als bei niedrigeren.

Schliesslich kann man Gleichung (4) untersuchen. Die Temperaturen und die sonstigen Angaben sind dieselben wie vorher.

$\frac{\gamma v^{2/3}}{T}$	Benzol	Äther	Benzol	Äther
	1·3343	1·3522	1·3557	1·2486

[1]) Phil. Trans. 1887 A, S. 81 u. 85.

[2]) Trans. Chem. Soc. 1889, S. 501 u. 504.

Hier stimmen im Gegenteil die Zahlen besser bei niedrigeren, als bei höheren Temperaturen.

Diese Resultate zeigen, dass die Überlegungen, auf die Eötvös eine Differential-Gleichung gründet, falsch sind. Die daraus erhaltene Gleichung

$$\gamma v^{2/3} = 0{\cdot}227\ (T - T'),$$

wo T die kritische Temperatur bedeutet, oder aber, wie er es ausdrückt, die Temperatur, bei welcher $\gamma v^{2/3} = 0$, und T die Temperatur der Beobachtung, ist thatsächlich ganz verschieden von der Gleichung, welche wir nachher angeben werden, nämlich

$$\gamma (Mv)^{2/3} = k(\tau - d),$$

obgleich beide eine grosse formale Ähnlichkeit besitzen. (Bei unserer Formel ist Mv = Molekularvolum.)

Wir möchten die Aufmerksamkeit unserer Leser darauf lenken, dass wir der Formel von Eötvös nicht zu viel zugemutet haben, da wir zwei Substanzen, welche sich durch ihre Regelmässigkeit auszeichnen, und auch nicht die äussersten Temperaturgrenzen ausgewählt haben.

Das Räsonieren von Eötvös ergiebt bloss eine grobe Annäherung — jedenfalls keine numerische Identität.

Die Oberflächenspannung von Äthyläther ist auch in der letzten Zeit von N. P. Kasterin[1]) untersucht worden, doch mit wenig Erfolg. Seine Resultate sind unregelmässig, und kein Schluss ist daraus zu ziehen.

Auch Devries[2]) hat eine Inaugural-Dissertation darüber veröffentlicht, welche mit unserer Arbeit gewissermassen übereinstimmt, doch sind seine Beobachtungen nicht genügend zahlreich.

Schliesslich ist zu erwähnen, dass Ostwald[3]) bei der Besprechung der Resultate von Eötvös zuerst auf die einfache Bedeutung hingewiesen hat, welche dem Ausdruck $\gamma v^{2/3}$ zukommt; er stellt nämlich die auf eine gleiche Zahl Molekeln bezogene Oberflächenenergie dar, und diese kann daher kurz die molekulare Oberflächenenergie genannt werden. Auch hat derselbe[4]) aufmerksam gemacht, dass in der Bestimmung dieser Grösse und ihrer Abhängigkeit von der Temperatur zur Zeit das einzige Mittel gegeben ist, die Molekulargrösse unvermischter Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen.

[1]) Journ. der Russ. physik.-chem. Ges. **24**, physik. Abtlg. 196—210.
[2]) Inaug.-Dissertation Leiden 1893.
[3]) Lehrb. der allgem. Chemie (2. Aufl.) I, 542.
[4]) Lehrb. der allgem. Chemie (2. Aufl.) I, 1129.

III. Theoretisches.

Es besteht eine gewisse Analogie zwischen der Gleichung für Volumenergie und derjenigen für Oberflächenenergie in ihrer Beziehung zur thermischen Energie. Die zwei Gleichungen lauten:

$$PMv = RT \quad \text{und}$$
$$\gamma Ms = k\tau.$$

P und Mv sind bekanntlich Druck und Molekularvolum, T absolute Temperatur und R eine Konstante, welche, je nach den Umständen, einer Wärmekapazität oder einer Entropie entspricht[1]). In ganz ähnlicher Weise bedeutet γ Oberflächenspannung, Ms Molekularoberfläche, τ eine abwärts gerechnete Temperatur, deren Nullpunkt die kritische Temperatur bedeuten soll (wie nachher ersichtlich wird, muss man diese Behauptung modifizieren), und k eine Konstante, auch von der Natur der Entropie. Der Nullpunkt der gewöhnlichen absoluten Temperatur wird angenommen als die Temperatur, bei welcher bei konstantem Volum der Druck verschwindet; und in ähnlicher Weise ist der Nullpunkt von τ diejenige Temperatur, bei welcher bei konstanter Oberfläche die Oberflächenspannung verschwindet.

Doch repräsentiert die Gleichung

$$\gamma Ms = k\tau$$

die erhaltenen Thatsachen bloss annähernd, und zwar aus folgenden Gründen:

Seien γMs und τ die Axen der Kurve AO. Bei O, der kritischen Temperatur, $\tau = 0$ und $\gamma Ms = 0$. Steigert man τ, d. h. lässt man die Temperatur sich erniedrigen, so vermehrt sich γMs zuerst langsam, doch entsteht bald ein beinahe konstanter Vermehrungskoëffizient, welcher der Geraden CA entspricht.

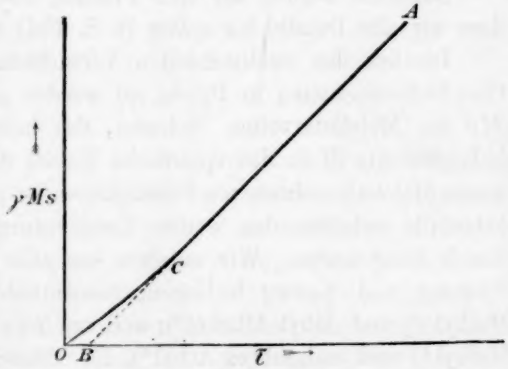


Fig. 1.

Der Ursprung der Linie CA, welche als eine Tangente einer Kurve zu irgend einem Punkt zwischen A und C zu betrachten ist, ist nicht O, sondern B, eine Temperatur, die einige Grade auf der gewöhnlichen Temperaturskala unter O, dem kritischen Punkte, liegt. Also darf man τ

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. **10**, 370.

nicht als einen der Faktoren der Gleichung annehmen, sondern τ minus der Zahl der Grade zwischen O und B. Die Gleichung wird dann

$$\gamma Ms = k(\tau - d),$$

aber selbstverständlich repräsentiert diese Gleichung mit genügender Genauigkeit die Resultate bloss zwischen A und C. Die nötigen Modifikationen, welche man einführen muss, um Übereinstimmung zwischen O und C zu bekommen, werden wir später angeben.

Um die Resultate auszurechnen, werden wir den Vorschlag von Eötvös benutzen, nämlich, dass $Ms = Mv^{2/3}$; denn die Oberfläche einer in einem kubischen Gefäss enthaltenen Flüssigkeit ist ersichtlich das Quadrat der Linie, welche die Kubikwurzel ihres Volums repräsentiert; und benutzt man das Molekularvolum, so lassen sich Oberflächen vergleichen, in welchen eine gleiche Zahl Molekel liegen; nach dieser Methode kann man verschiedene Flüssigkeiten miteinander vergleichen. Hier ist angenommen worden, dass die Verteilung der Moleküle auf der Oberfläche dieselbe ist, als im Innern der Flüssigkeit. Es ist wohl leicht möglich, dass diese Behauptung bei sehr hohen Temperaturen nicht gültig bleibt, und dass die Abweichung von einer Geraden durch diesen Umstand verursacht wird.

IV. Prüfung der Formel $\gamma(Mv)^{2/3} = k(\tau - d)$.

Zunächst werden wir eine Prüfung obiger Gleichung angeben, indem wir alle Details bis später (s. S. 454) verschieben.

Die aus den nachstehenden Versuchsdaten berechneten Werte der Oberflächenspannung in Dynen (γ) wurden mit $(Mv)^{2/3}$ multipliziert, wo Mv das Molekularvolum bedeutet, das heisst das Produkt des Molekulargewichts M in das spezifische Volum v. Unsere Kenntnis des genauen Molekularvolums von Flüssigkeiten ist aber eine etwas beschränkte, jedenfalls zwischen den weiten Temperaturgrenzen, welche für unseren Zweck nötig waren. Wir müssten uns also lediglich der Resultate von Ramsay und Young bedienen, namentlich für Äthyloxyd[1]) und für Methyl-[2]) und Äthyl-Alkohol[3]); und von Young allein für ameisensaures Methyl[4]) und essigsaures Äthyl[4]), für Tetrachlorkohlenstoff[5]), Benzol[6]), Chlorbenzol[7]) und Essigsäure. Diese Flüssigkeiten besitzen auch den

[1]) Phil. Trans. 1887, A, 57. [2]) Ibid. 1887, A, 313.

[3]) Phil. Trans. 1886, I, 123. [4]) Privat-Mitteilung von Young.

[5]) Trans. Chem. Soc. 1891, 932.

[6]) Trans. Chem. Soc. 1889, 504 und 1891, 134. Hier sind zwei Angaben unrichtig, nämlich bei 260° (650 statt 750) und bei 270° (705 statt 605).

[7]) Trans. Chem. Soc. 1889, 505 und 1891, 134.

grossen Vorteil, dass sie verschiedene Arten chemischer Verbindungen repräsentieren, und dass ihre Konstanten mit der grössten Sorgfalt zwischen der atmosphärischen Temperatur und deren kritischen Punkten bestimmt worden sind.

In den folgenden Tafeln (S. 442) geben wir eine Vergleichung der Veränderung der Oberflächenenergie mit der Temperatur mit den aus der Formel $\gamma(Mv)^{2/3} = k(\tau - d)$ berechneten Zahlen. Doch haben wir die Alkohole und die Essigsäure ausgelassen, welche aus Gründen, welche wir nachher näher betrachten werden, diesen einfachen Gesetzen nicht gehorchen.

Dass die Gleichung $\gamma(Mv)^{2/3} = k(\tau - d)$ über eine lange Temperaturstrecke sich gültig erweist, wird durch diese Resultate genügend bewiesen.

Es schien uns zweckmässig zu untersuchen, ob dieses Gesetz bei noch niedrigeren Temperaturen seine Gültigkeit bewährt; und da Äther, und die zwei Ester, bei dem Siedepunkt von Stickoxydul (— 89·8° — siehe Trans. Chem. Soc. 1893, S. 833) immer noch flüssig bleiben, so haben wir ihre Oberflächenspannungen bei dieser sehr niedrigen Temperatur gemessen. Die Dichten wurden auch hier mittels eines Pyknometers bestimmt. Folgende Resultate wurden erhalten:

Molekular-Oberflächenenergie bei — 89·2°.

	$\gamma(Mv)^{2/3}$ gef.	$\gamma(Mv)^{2/3}$ ber.	Prozent. Abweichung
Äthyloxyd	611·2	599·4	+ 2·0
Ameisensaures Methyl	557·0	608·7	— 8·5
Essigsaures Äthyl	761·5	744·0	+ 2·4

Die Übereinstimmung ist eine gute, mit Ausnahme des ameisensauren Methyls; doch hier ist die Abweichung möglicherweise durch Association verursacht, was sich ergiebt, wenn man das Verhalten der Alkohole ins Auge fasst, wie nachher gezeigt werden soll. Die lineare Beziehung besteht also annähernd für Äther über eine Temperaturstrecke von 240°, für ameisensaures Methyl über 270°, und für essigsaures Äthyl über 290°.

V. Ausnahme und Association.

Wie schon bemerkt bildet das Verhalten der Alkohole und der Essigsäure eine Ausnahme von der obigen Regel. Die Beziehung zwischen Temperatur und Molekularoberflächenenergie ist nicht mehr eine lineare. Es erhebt sich nun die Frage, welchem Umstande diese Abweichung zuzuschreiben ist.

Äthyloxyd
Kritische Temp. 194·5°
$\gamma(Mv)^{2/3} = 2{\cdot}1716\,(\tau - 8{\cdot}5)$.

T	τ	$\gamma(Mv)^{2/3}$ gef.	$\gamma(Mv)^{2/3}$ ber.
°	°	Erg.	Erg.
20	174·5	363·7	360·5
40	154·5	317·4	317·1
50	144·5	296·0	295·3
60	134·5	272·8	273·6
70	124·5	251·0	251·9
80	114·5	229·5	230·2
90	104·5	208·1	208·4
100	94·5	186·9	186·8
110	84·5	165·3	165·0
120	74·5	143·6	143·3
130	64·5	122·0	121·6
140	54·5	100·4	99·9
150	44·5	78·7	78·2
160	34·5	58·6	56·5
170	24·5	39·0	34·8
180	14·5	19·9	13·0
185	9·5	12·3	2·2
190	4·5	5·5	− 8·7

Ameisensaures Methyl
Kritische Temp. 214°
$\gamma(Mv)^{2/3} = 2{\cdot}0419\,(\tau - 5{\cdot}9)$.

T	τ	$\gamma(Mv)^{2/3}$ gef.	$\gamma(Mv)^{2/3}$ ber.
°	°	Erg.	Erg.
20	194	383·9	384·1
30	184	363·7	363·7
40	174	343·2	343·2
50	164	322·6	322·8
60	154	302·5	302·4
70	144	282·7	282·0
80	134	262·0	261·6
90	124	241·5	241·1
100	114	221·2	220·7
110	104	200·5	200·2
120	94	180·0	179·9
130	84	159·4	159·5
140	74	138·3	139·1
150	64	118·0	118·6
160	54	97·1	98·2
170	44	76·9	77·8
180	34	57·3	57·4
190	24	37·7	37·0
200	14	19·2	16·5
210	4	4·0	− 3·9

Essigsaures Äthyl
Kritische Temp. 251°
$\gamma(Mv)^{2/3} = 2{\cdot}2256\,(\tau - 6{\cdot}7)$.

T	τ	$\gamma(Mv)^{2/3}$ gef.	$\gamma(Mv)^{2/3}$ ber.
°	°	Erg.	Erg.
20	231	500·7	499·2
80	171	367·2	365·7
90	161	344·4	343·9
100	151	321·7	321·2
110	141	299·0	298·9
120	131	277·1	276·6
130	121	254·7	254·4
140	111	231·9	232·1
150	101	209·6	209·9
160	91	187·1	187·6
170	81	164·8	165·4
180	71	143·0	143·1
190	61	120·4	120·8
200	51	98·9	98·6
210	41	78·4	76·3
220	31	56·8	54·1
230	21	35·7	31·8
240	11	15·9	9·6
245	6	7·2	− 1·6

Tetrachlorkohlenstoff
Kritische Temp. 283°
$\gamma(Mv)^{2/3} = 2{\cdot}1052\,(\tau - 6{\cdot}0)$.

T	τ	$\gamma(Mv)^{2/3}$ gef.	$\gamma(Mv)^{2/3}$ ber.
°	°	Erg.	Erg.
80	203	414·6	414·7
90	193	393·7	393·7
100	183	372·3	372·6
110	173	351·7	351·6
120	163	330·3	330·5
130	153	309·4	309·5
140	143	288·1	288·4
150	133	267·4	267·4
160	123	246·7	246·3
170	113	226·0	225·3
180	103	204·8	204·2
190	93	183·3	183·2
200	83	162·3	162·1
210	73	140·8	141·1
220	63	118·9	120·0
230	53	96·8	99·0
240	43	76·5	77·9
250	33	55·5	56·8
260	23	35·9	35·8
270	13	21·7	14·7

Benzol
Kritische Temp. 288·5°
$\gamma(Mv)^{2/3} = 2{\cdot}1043\,(\tau - 6{\cdot}5)$.

T	τ	$\gamma(Mv)^{2/3}$ gef.	$\gamma(Mv)^{2/3}$ ber.
°	°	Erg.	Erg.
80	208·5	425·1	425·1
90	198·5	404·5	404·0
100	188·5	384·0	383·0
110	178·5	362·9	361·9
120	168·5	341·6	340·9
130	158·5	320·3	319·8
140	148·5	299·0	298·8
150	138·5	278·1	277·8
160	128·5	256·9	256·7
170	118·5	235·2	235·7
180	108·5	213·8	214·6
190	98·5	193·4	193·6
200	88·5	172·5	172·5
210	78·5	151·9	151·5
220	68·5	131·0	130·5
230	58·5	110·1	109·4
240	48·5	89·0	88·4
250	38·5	68·7	67·3
260	28·5	48·6	46·3
270	18·5	28·8	25·3
275	13·5	19·9	14·8
280	8·5	9·0	4·2

Chlorbenzol
Kritische Temp. 360°
$\gamma(Mv)^{2/3} = 2{\cdot}0770\,(\tau - 6{\cdot}3)$.

T	τ	$\gamma(Mv)^{2/3}$ gef.	$\gamma(Mv)^{2/3}$ ber.
°	°	Erg.	Erg.
150	210	423·2	423·1
160	200	401·3	402·3
170	190	381·8	381·5
180	180	360·5	360·8
190	170	340.0	340·0
200	160	319·1	319·2
210	150	298·2	298·5
220	140	277·0	277·7
230	130	256·2	256·9
240	120	234·9	236·2
250	110	213·9	215·4
260	100	192·8	194·6
270	90	171·9	173·9
280	80	150·6	153·1
290	70	128·9	132·3
300	60	109·7	111·5
310	50	90·3	90·8
320	40	71·5	70·0
333	27	46·7	43·0

Bei Essigsäure liegt kein Zweifel vor, dass diese Abweichung mit der allmählichen Veränderung von M, dem Molekulargewicht, verbunden ist. Es ist von Ramsay und Young schon gezeigt worden[1]), dass das Volum eines Gramms Essigsäuredampf bei 50°, der niedrigsten Temperatur, wo Messungen ausgeführt werden konnten, und unter einem Druck beinahe gleich demjenigen des gesättigten Dampfes (51·35 statt 56·56 mm), 3567 cc ist; dies entspricht dem Molekulargewicht 109·6, statt 120, für das Molekül $C_4H_8O_4$.

Die Alkohole blieben bei den niedrigst gemessenen Temperaturen und Drucken normal, doch ist Association in flüssigem Zustande dadurch nicht ausgeschlossen. Man weiss wohl, dass Druckzunahme der Association günstig ist; z. B. bei derselben Temperatur (50°) unter einem Druck von 13·4 mm, haben Ramsay und Young das Volum eines Gramms Essigsäure zu 15000 cc gefunden, welches dem Molekulargewicht 99·2 entspricht, — beträchtlich grösser als dasjenige von $C_2H_4O_2$ (60), doch nicht so gross, als von der Formel $C_4H_8O_4$ verlangt wird. Man könnte auch manche andere Beispiele citieren.

Nun da ein Zusammenhäufen der Moleküle durch ihre Annäherung begünstigt wird, lässt es sich behaupten, dass, da in flüssigem Zustande die Moleküle viel gedrängter als im Gaszustande sind, eine Flüssigkeit teilweise oder ganz aus associierten Molekülkomplexen bestehen kann, selbst wenn in der Gasform keine abnormale Dichte sich entdecken lässt.

Diese Bemerkungen lassen sich mittels folgender Tabellen (S. 444) rechtfertigen, worin die Veränderung der Oberflächenenergie mit der Temperatur der Essigsäure und der Methyl- und Äthylalkohole geschildert wird, unter der Annahme, dass das Molekulargewicht gleich dem der einfachen Moleküle $C_2H_4O_2$, CH_4O und C_2H_6O ist. Indem man passende Molekulargewichte auswählt, die einem Gemenge von einfachen und komplizierten Molekülen entsprechen, kann man die Beziehung linear machen.

Wir haben es für interessant gehalten, Beobachtungen bei — 89·8° auszuführen, wobei die flüssigen Alkohole bloss in Berührung mit ihren eigenen Dämpfen standen.

Folgende Resultate wurden erhalten:

Oberflächenenergie bei — 89·8°.

	$\gamma (Mv)^{2/3}$
Methylalkohol	361·8
Äthylalkohol	436·1

Diese Zahlen bilden übereinstimmende Punkte auf den die Beziehung zwischen Oberflächenenergie und Temperatur darstellenden Kurven.

[1]) Phil. Mag. 1887, 206.

Essigsäure Kritische Temp. 321·5°.			Methylalkohol Kritische Temp. 240·0°.			Äthylalkohol Kritische Temp. 243·1°.		
T	τ	$\gamma(Mv)^{2/3}$	T	τ	$\gamma(Mv)^{2/3}$	T	τ	$\gamma(Mv)^{2/3}$
°	°	Erg.	°	°	Erg.	°	°	Erg.
20	301·5	371·2	20	220	271·4	20	223·1	331·0
130	191·5	261·5	70	170	216·2	40	203·1	307·3
140	181·5	250·2	80	160	206·6	60	183·1	284·8
150	171·5	238·4	90	150	196·3	80	163·1	261·2
160	161·5	226·3	100	140	186·7	90	153·1	247·9
170	151·5	213·9	110	130	176·7	100	143·1	235·0
180	141·5	200·2	120	120	166·3	110	133·1	221·7
190	131·5	187·9	130	110	154·8	120	123·1	208·0
200	121·5	174·9	140	100	142·9	130	113·1	193·3
210	111·5	160·5	150	90	131·3	140	103·1	178·8
220	101·5	146·9	160	80	118·1	150	93·1	163·0
230	91·5	132·1	170	70	104·8	160	83·1	147·2
240	81·5	117·5	180	60	91·0	170	73·1	130·1
250	71·5	101·5	190	50	76·1	180	63·1	112·6
260	61·5	86·0	200	40	60·6	190	53·1	94·9
270	51·5	71·6	210	30	45·4	200	43·1	75·7
280	41·5	54·8	220	20	29·2	210	33·1	57.1
290	31·5	39·9	230	10	13·4	220	23·1	39·2
300	21·5	25·1	234	6	7·6	230	13·1	19·8
310	11·5	11·3	240	0	0·0	234	9·1	13·3
320	1·5	0·82				236	7·1	9·9
321·5	0	0·0				240	3·1	3·7
						243·1	0·0	0·0

Es ist sogar möglich den Grad der Association bei irgend welcher Temperatur für Essigsäure und die Alkohole zu berechnen, unter der Annahme, dass k eine Konstante ist; eine Behauptung, welche sich als approximativ gültig für die von uns untersuchten normalen Flüssigkeiten erweist. Folgende Werte von k wurden gefunden:

	k
Äthyloxyd	2·1716
Ameisensaures Methyl	2·0419
Essigsaures Äthyl	2·2256
Tetrachlorkohlenstoff	2·1082
Benzol	2·1043
Chlorbenzol	2·0770
	Mittel 2·1209

Wenn man also behauptet, dass Essigsäure und die Alkohole den normalen Wert von k (2·121) zeigen würden, falls die Moleküle sich nicht associierten, so kann man die Berechnung nach folgender Methode ausführen: —

Erleide Essigsäuredampf eine Association bis zu einem solchen Grad, dass sich $2\,C_2H_4O_2 = C_4H_8O_4$ bei konstantem Volum bildet, so würde

ein bestimmtes Volum nur halb so viele Moleküle enthalten als vorher. Bei einer Flüssigkeit würde sich die Zahl der Moleküle auf der Oberfläche dann auf $(^1/_2)^{2/3}$ vermindern, und da angenommen worden ist, dass die Distribution der Moleküle auf der Oberfläche einer Flüssigkeit dieselbe als im Innern ist, so wird eine gleiche Veränderung in der Oberflächenenergie, wovon eine der Faktoren Molekularoberfläche, $(Mv)^{2/3}$, ist, auch stattfinden. Das Differential der Oberflächenenergie in Beziehung der Temperatur wird in gleichem Grad verändert. Der Associationsgrad lässt sich also mittels der Gleichung

$$\frac{2{\cdot}121}{K} = x^{2/3} \quad \text{berechnen,}$$

wo K das Differential für die dissociierende Flüssigkeit bei der ausgewählten Temperatur bedeutet, und x der unbekannte Associationsfaktor ist.

Eine solche Berechnung mittels gezeichneter Tangenten lieferte folgende Zahlen: —

Essigsäure				Methylalkohol				Äthylalkohol			
t	K	x	Mx	t	K	x	Mx	t	K	x	Mx
20	0·8815	3·73	223·9	— 90	0·868	3·82	122·2	— 90	0·949	3.34	153·6
100	1·058	2·84	170·3	+ 20	0·932	3·43	109·8	+ 20	1·070	2·79	128·3
150	1·198	2·36	140·3	150	1·236	2·25	72·0	150	1·569	1·57	72·2

Aus diesen Zahlen darf man vermuten, dass die Molekülanlagerung bis etwa auf das vierfache Molekulargewicht geht.

Sucht man andere Thatsachen, welche auf ähnliche Schlüsse deuten, so wird man natürlich seine Aufmerksamkeit auf die durch Depression des Gefrierpunktes eines Lösungsmittels bestimmten Molekulargewichte lenken. Doch ist in einem solchen Fall die Konzentration eine relativ geringe. Beckmann[1]) hat Beobachtungen gemacht über Äthylalkohol in Essigsäure, und in Benzol aufgelöst. Das Molekulargewicht von Alkohol ist 46; Beckmann aber fand, dass der Gefrierpunkt einer Lösung von Alkohol in Benzol, welche 32·45 % Alkohol enthielt, einem Molekulargewicht von 318 entspricht; 6·9 einfache Alkoholmoleküle hatten also ein kompliziertes Molekül gebildet. Es ist aber hier unbewiesen, dass die sich abscheidenden Krystalle wirklich aus reinem Benzol und aus keiner Doppelverbindung bestanden. Dasselbe Lösungsmittel gab mit 22·8 % Essigsäure eine Depression, welche dem Molekulargewicht 153 statt 60 für $C_2H_4O_2$ entspricht, also zwischen $(C_2H_4O_2)_2$

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 728.

und $(C_2H_4O_2)_3$. Doch gab eine Lösung von Alkohol in Essigsäure bloss eine dem Molekulargewicht 58 entsprechende Depression.

Körper, die keine oder nur eine geringe Tendenz komplizierte Moleküle zu bilden besitzen, wie z. B. Naphthalin, zeigen keine solche Abweichungen. So fand Beckmann selbst mit einer 20·5-prozentigen Lösung in Benzol 132 für das Molekulargewicht von Naphthalin (128).

Dass solche abnorme Resultate selbst im Gaszustande nicht unbekannt sind, wird aus der Dichte des Schwefels bei Temperaturen, welche von seinem Siedepunkt unter atmosphärischem Druck nicht weit entfernt sind, bewiesen. Siehe darüber die Resultate von Biltz[1]) und auch von Riecke[2]).

Über die Bedingungen, welche solche Association fördern, werden wir bei einer späteren Gelegenheit sprechen.

VI. Korrektion der Formel in der Nähe der kritischen Temperatur.

Alles, was wir bis jetzt geschrieben haben, ruht auf der Voraussetzung, dass die lineare Gleichung $\gamma(Mv)^{2/3} = k(\tau - d)$ gültig ist. In der Nähe des kritischen Punktes steht diese Behauptung aber nicht mit den Beobachtungen in Einklang. Es ist nicht zu zweifeln, dass in der Nähe des kritischen Punktes die Hypothese, dass die Moleküle auf der Oberfläche der Flüssigkeit in derselben Weise wie im Innern verteilt sind, nicht haltbar ist, sei es, dass die Oberfläche von den gasförmigen Molekülen stärker bombardiert wird, oder sei es aus irgend einem anderen Grund. Man weiss, dass das Molekularvolum, und mithin die Molekularoberfläche in der Nähe des kritischen Punktes sich rasch vermehrt, und die Oberflächentension sowie auch die Oberflächenenergie sich weniger schnell vermindert, als der Näherung an die kritische Temperatur entspricht. Die Arbeit, welche nötig ist, eine Oberfläche zu vergrössern, wird also weniger vermindert durch eine bestimmte Temperaturzunahme bei hohen als bei niedrigen Temperaturen. Hier hat man keine Analogie bei Gasen, denn man hat den Zustand von Gasen, wo der Druck bei konstantem Volum sich der Null annähert, nicht untersuchen können; mit anderen Worten wissen wir nichts über das Verhalten von Gasen im Bezug auf den Druck in der Nähe des absoluten Nullpunktes.

Es war also wünschenswert einen Ausdruck aufzusuchen, welcher diese Abweichung entweder als eine Funktion von Molekularoberfläche, oder von Temperatur repräsentieren konnte; und wir benutzen diese

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 920. [2]) Diese Zeitschr. **6**, 430.

Gelegenheit, um unseren Dank dem Herrn Rose-Innes für seine freundliche Hilfe auszudrücken.

Die Gleichung

$$\gamma(Mv)^{2/3} = k\tau - kd\left(1 - 10^{-\lambda\tau}\right)$$

giebt die Resultate mit ziemlicher Genauigkeit wieder. Bei hohen Temperaturen, d. h. wo τ klein ist, wird die Korrektion wichtig; aber etwa 20—30 Grad unter dem kritischen Punkte wird sie unbedeutend. Für Äthyloxyd, Methylformiat, Äthylacetat und Benzol sind die Resultate in der Nähe der kritischen Temperaturen in folgender Tabelle gegeben.

Äthyloxyd $K = 2{\cdot}1716$ $d = 8{\cdot}5$ $\lambda = 0{\cdot}03$				Ameisensaures Methyl $K = 2{\cdot}0419$ $d = 5{\cdot}9$ $\lambda = 0{\cdot}044$				Essigsaures Äthyl $K = 2{\cdot}2256$ $d = 6{\cdot}7$ $\lambda = 0{\cdot}0312$				Benzol $K = 2{\cdot}1043$ $d = 6{\cdot}5$ $\lambda = 0{\cdot}029$			
τ	$\frac{Kd}{10^{\lambda\tau}}$	$\gamma(Mv)^{2/3}$ ber.	gef.	τ	$\frac{Kd}{10^{\lambda\tau}}$	$\gamma(Mv)^{2/3}$ ber.	gef.	τ	$\frac{Kd}{10^{\lambda\tau}}$	$\gamma(Mv)^{2/3}$ ber.	gef.	τ	$\frac{Kd}{10^{\lambda\tau}}$	$\gamma(Mv)^{2/3}$ ber.	gef.
°	—	Erg.	Erg.	°	—	Erg.	Erg.	°	—	Erg.	Erg.	°	—	Erg.	Erg.
0	18·45	0·0	0·0	0	12·05	0·0	0·0	0	14·91	0·0	0·0	0	13·7	0·0	0·0
4·5	13·60	4·9	5·5	4	8·07	4·2	4·0	6	9·68	8·1	7·2	8·5	7·7	11·9	9·0
9·5	9·58	11·8	12·3	14	2·90	19·4	19·2	11	6·80	16·4	15·9	13·5	5·5	20·3	19·9
14·5	6·80	19·8	19·9	24	1·10	38·1	37·7	21	3·30	35·1	35·7	18·5	4·0	29·3	28·8
24·5	3·40	38·2	39·0	34	0·40	57·8	57·3	31	1·60	55·7	56·8	28·5	2·0	48·3	48·6
34·5	1·70	58·2	58·6	44	0·10	77·9	76·9	41	0·80	77·1	78·4	38·5	1·0	68·3	68·7
44·5	0·85	79·1	78·7					51	0·40	99·0	98·9	48·5	0·5	88·9	89·0
54·5	0·43	100·3	100·4					61	0·20	121·0	120·4	58·5	0·3	109·7	110·1
64·5	0·21	121·8	122·0					71	0·10	143·2	143·0	68·5	0·1	130·6	131·0
74·5	0·11	143·4	143·6									78·5	0·1	151·6	151·9
84·5	0·05	165·1	165·3												

VII. Beschreibung der Apparate und Versuchsdetails.

Während der Versuche über die Oberflächenspannung war es nötig, die verschiedenen Flüssigkeiten bei bestimmten Temperaturen zu beobachten, welche voneinander um bekannte Intervalle verschieden waren, und auch wenn die Temperatur hoch war unter beträchtlichen Drucken zu erhalten. Um diese Bedingungen zu erfüllen, bestand der Apparat aus drei Teilen, dem Rohr, worin die Kapillarität beobachtet wurde; dies wurde mit einem Druckapparat verbunden; endlich diente zum Erhitzen ein Mantel, in welchem die Dämpfe passender Flüssigkeiten eingeführt wurden.

Die Flüssigkeiten waren diejenigen, von denen Ramsay und Young und Young allein die Dampfdichten, in gesättigtem und ungesättigtem Zustande, sowie auch die Ausdehnung bestimmt haben. Das Äthyloxyd

wurde 20—30mal mit Wasser ausgeschüttelt, um Alkohol zu entfernen; darnach wurde es mit Chlorcalcium entwässert, mit Quecksilber geschüttelt[1]) und über Phosphorsäure rektifiziert. Es siedete absolut konstant. Das ameisensaure Methyl und das essigsaure Äthyl, sowie auch der Chlorkohlenstoff waren dieselben Präparate, mit denen Young seine Versuche ausgeführt hat. Auch sie hatten konstante Siedepunkte. Das Benzol wurde von Kahlbaum bezogen. Es war thiophenfrei und besass, wie die anderen Flüssigkeiten, einen konstanten Siedepunkt. Die Alkohole und die Essigsäure waren auch speziell für diesen Zweck bereitet.

Das Rohr, in dessen Innern das Kapillarröhrchen sich befand, war von der Weite eines Barometerrohrs (Fig. 2 *a*). Es war etwa 15 cm von seinem oberen Ende rechtwinklig gebogen bei *b*; das Kapillarröhrchen hat man folgenderweise gemacht. Aus vielen Stücken wurde eines ausgewählt, welches am oberen Ende eine passende Weite besass, und welches unter dem Mikroskop untersucht einen gleichen Durchmesser in verschiedenen Stellen zu haben schien. Ein etwa 8 cm langes Stück wurde mit Äther gefüllt, am einen Ende zugeschmolzen und vor dem Lötrohr schnell an ein Glasstäbchen angeschmolzen. Indem das Glas zuschmilzt, bläst es sich durch den Druck des Äthers auf, so dass ein ganz kleines Loch sich am unteren Ende befindet (*c*). Das Stäbchen wurde dann in zwei Stellen (*d*) in kleinen Kugeln verdickt; diese hatten den Zweck, dasselbe vertikal im Barometerrohr zu halten. Zunächst wurde ein etwa 1 mm langes Stückchen vom oberen Ende des Rohres abgeschnitten und von seinem Ende ein winziger Glasring mittels eines Glasmessers getrennt. Der Durchmesser desselben wurde unter dem Mikroskop mittels einer Mikrometerskala gemessen. Das Kapillarröhrchen wurde dann in das Barometerrohr eingesetzt und letzteres am oberen Ende zugeschmolzen. Die eiserne Kappe *e* des Druckapparates wurde zunächst über das offene Ende des Barometerrohres geschoben und etwa 3 cm vom Ende des Barometerrohrs wurde letzteres etwas verdickt; das Ende wurde dann am Apparat (s. Fig. 2) angeschmolzen und zugleich bei *f* ausgezogen, so dass ein Kapillarröhrchen das Barometerrohr mit dem Kugelrohr verband. Das Barometerrohr wurde dann mit Bichromat und starker Schwefelsäure ausgewaschen, das Gemisch mit Wasser entfernt, das Wasser durch Alkohol ersetzt, der Alkohol durch Äther, und der Ätherdampf wurde ausgepumpt und mit eingelassener Luft mehrmals ausgetrieben. Diese Reinigung geschah jedesmal, wenn eine neue Substanz eingeführt wurde. Um das Barometerrohr luftfrei mit

[1]) Dies ist absolut notwendig, denn Äther enthält stets ein Produkt, welches seinen Siedepunkt erhöht, und welches in dieser Weise entfernt werden kann.

Flüssigkeit zu füllen, waren einige Tropfen der betreffenden Flüssigkeit eingeführt und ausgesaugt. Etwa 5 ccm der Flüssigkeit wurden dann in die Kugel eingelassen, sowie auch ein Paar ccm Quecksilber. Das Rohr wurde dann, wie in Fig. 2 gezeigt, eingeklemmt. Das Kugelrohr wurde mit einer Wasserluftpumpe verbunden, und mittels einer Flamme wurde alle Flüssigkeit, selbst diejenige im Barometerrohr, ins Sieden gebracht. Dann wurde bei *g* zugeschmolzen. Die Kugel wurde nun

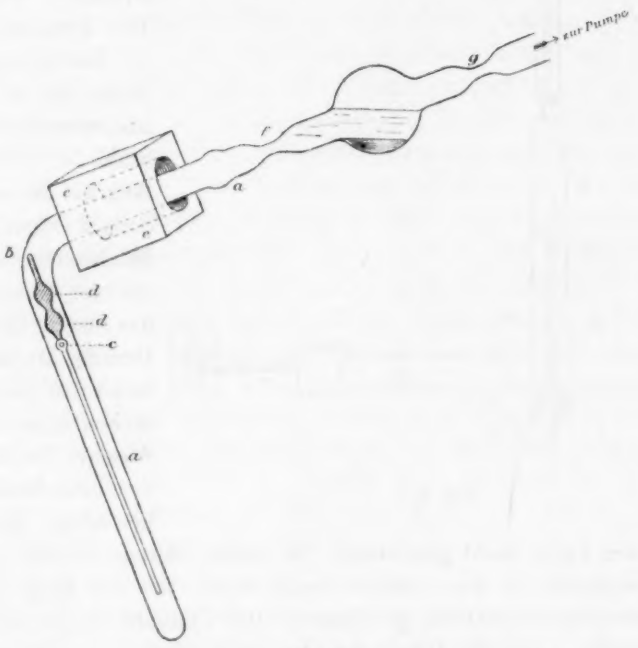


Fig. 2.

mittels etwas Äther auf Baumwolle kalt gehalten, während das Barometerrohr erhitzt wurde. Die Flüssigkeit fängt an heftig zu sieden; alles gelöste Gas wird dadurch ausgetrieben; lässt man erkalten, so dringt die Flüssigkeit hinein, ohne eine Spur einer Blase zu zeigen. Indem die Lage des Rohres dann geändert wird, lässt man Quecksilber an seine Mündung gelangen und bringt durch Klopfen eine genügende Menge hinein. Sobald alles kalt wird, schneidet man bei *f* ab, schiebt die Kappe hinunter, so dass bloss die Spitze des Barometerrohres aus dem Kork hervorragt, und schraubt die Kappe fest an den Druckapparat, wie in Fig. 3. Eine feste Verbindung mit dem Druckapparat wird dadurch bewerkstelligt, dass die hohle Kappe, welche in ihrem Innern

eine Schraube besitzt, einen cylindrisch geschnittenen durchbohrten Kork von Kautschuk enthält; durch seine Bohrung passt das Barometerrohr; und der Kork wird gegen Reibung beim Aufschrauben der Kappe mittels eines Ringes von Leder, welcher mit Bienenwachs überzogen ist, geschützt. So befestigt hält der Apparat dicht, selbst bei Drucken von über 100 Atmosphären.

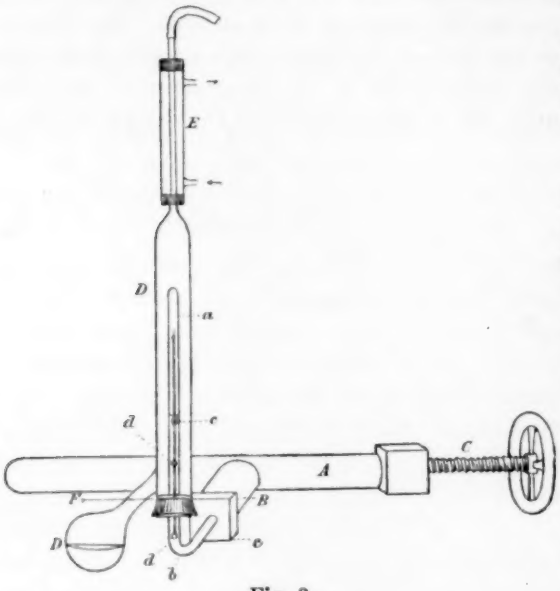


Fig. 3.

Der Druckapparat (siehe Fig. 3) bestand aus einem Cylinder von Stahl, *A*, etwa 25 cm lang, auf dessen oberer Seite 2 Öffnungen zwei Manometer enthielten, das eine für niedrigere, das andere für höhere Drucke. Da die Manometer bei diesen Versuchen bloss als rohe Anzeige benutzt wurden, brauchen sie keine besondere Notiz und sind in der Figur nicht gezeichnet. Die dritte Öffnung *B* des Cylinders, welche senkrecht zu den anderen stand, wurde mit der Kappe, welche das Barometerrohr enthielt, geschlossen. Der Cylinder wurde mit Quecksilber gefüllt, und der Druck konnte durch eine Schraube *C* erhöht werden. Diese Schraube geht auch durch eine Kappe und Kautschuk-Stöpsel, wie eben beschrieben; doch um den Kork zu schützen (sonst wird er zu Pulver gerieben) muss die Schraube mit geschmiertem Leder umwickelt werden. So hält sie sich gegen Druck ganz dicht.

Zum Erhitzen der Flüssigkeit im Barometerrohr diente ein Glasmantel *D*, dessen Form aus der Figur ersichtlich ist. Am oberen Ende besass er einen kurzen Kühler *E*, mittels dessen alle Flüssigkeit kondensiert wurde und in den Siedekolben gelangte. Das obere Ende des Kühlers wurde mit einem Manometer verbunden, welches in demselben Trog wie ein Barometer stand, und welches mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden war. Man konnte dabei den Luftdruck so verringern, dass die Flüssigkeiten im Kolben bei bestimmten Temperaturen siedeten. Da

man den Druck bis auf ein Viertel Millimeter kontrollieren kann, so bekommt man nach dieser Methode eine fast absolut konstante Temperatur; und mittels geeigneter Flüssigkeiten, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Chlorbenzol, Brombenzol, Anilin, Chinolin, Bromnaphthalin und Dibenzylketon konnte man beliebige Temperaturen, zwischen der atmosphärischen und 330°, erzeugen. Eine Beschreibung dieser Methode befindet sich im Journal of the Chemical Society **47**, 640. Der Gebrauch von Chinolin empfiehlt sich gegenüber dem des Methylsalicylats (siehe ibid. **55**, 483), und mittels Dibenzylketone bekommt man höhere Temperaturen (ibid. **59**, 626) als mittels Bromnaphthalin, und bequemer als mittels Quecksilberdampf. Der Gummistöpsel muss durch eine Schicht Quecksilber, *F*, gegen die heissen Dämpfe geschützt werden. Diese Methode vom Erhitzen erleichtert sehr das Experimentieren bei höheren Temperaturen; kein Thermometer ist nötig; und der Gebrauch von Ölbädern, Luftbädern, und von umständlichen und kostbaren Apparaten wird dadurch vermieden. Es mag hier auch erwähnt werden, dass die von Kahlbaum bezogenen Präparate nicht genügend rein sind. Es lohnt sich eine Woche dem Fraktionieren zu widmen und nur Präparate zu benutzen, welche innerhalb 0·2 Grad sieden. Ist der Apparat in Ordnung, so fängt man das Erhitzen an, indem man diejenige Flüssigkeit als Mantel anwendet, welche eine Temperatur von einigen Graden über den Siedepunkt bei atmosphärischem Druck von der Flüssigkeit im Barometerrohr besitzt. Bewegt man die Schraube heraus, so entwickeln sich Gasblasen im Barometerrohre, und so kann man das Niveau der Flüssigkeit im Kapillarröhrchen herstellen, dass es bloss etwa ein Millimeter von seinem oberen Ende steht. Es ist aber oftmals sehr schwierig, die Flüssigkeit ins Sieden zu bringen, wenn sie absolut kein Gas enthält. Es ist also beim Füllen fast notwendig noch eine Spur Gas im Barometerrohr zu lassen, um diese Schwierigkeit zu vermeiden. Es ist uns passiert, dass selbst bei 100 Grad über den Siedepunkt der betreffenden Flüssigkeit, und bei atmosphärischem Druck, wir es absolut unmöglich gefunden haben, Gasblasen in der Flüssigkeit zu erzeugen. In einem solchen Fall bleibt nichts übrig als alles auseinander zu nehmen und das Rohr wieder mit weniger vollständig ausgekochter Flüssigkeit zu füllen. Hat sich Gas entwickelt, so erhöht man die Temperatur von 10° zu 10°, indem man die Oberfläche der Flüssigkeit im Barometer- und im Kapillarrohr mittels eines Fernrohrs abliest. In der Nähe des kritischen Punktes haben wir gewöhnlich bei kleineren Temperaturintervallen Beobachtungen gemacht, um den Gang der Kapillarität besser verfolgen zu können.

Auf diese Weise haben wir eine Menge Zahlen gesammelt, welche aber doch unrichtig sind, da das Barometerrohr ja selbst viel zu eng ist, um frei von Kapillarität zu sein. Wenn man nun die Beobachtungen als Ordinate, gegen Temperatur als Abscisse anordnet, so findet man, dass sie eine sehr flache Kurve bilden. Nachdem alle Versuche beendet wurden, haben wir das Barometerrohr an ein weites Rohr, etwa 2 cm im Durchmesser, angeschmolzen und U-förmig gestaltet. Das obere Ende des Barometerrohrs wurde dabei geöffnet. Bei der gewöhnlichen Temperatur wurden mit jeder Flüssigkeit sorgfältige Messungen ausgeführt, um den Einfluss der Kapillarität des Barometerrohres zu schätzen. Da die Kapillarität aller Flüssigkeiten bei ihren kritischen Punkten verschwindet, so hat man zwei Punkte auf einer sehr flachen Kurve; so flach, dass für diesen Zweck sie ohne merklichen Fehler als eine gerade Linie betrachtet werden kann. Verbindet man nun die zwei Stellen, nämlich die beobachtete Höhe der Flüssigkeit im Barometerrohr bei der gewöhnlichen Temperatur, und die Höhe 0 beim kritischen Punkt, so kann man eine Korrektion einführen, welche die Kapillarität der Flüssigkeit im Barometerrohr darstellt. Diese Korrektion beträgt 6 bis 9 % des ganzen. Da die Fehlergrenzen 0·1 mm betragen, sind die etwaigen Fehler dieser Methode kleiner als die Beobachtungsfehler. Diese Korrektion wurde zu der beobachteten Höhe addiert, und die Summe wurde als die ganze Steighöhe betrachtet.

VIII. Kontaktwinkel.

VIII. Beim Berechnen unserer Resultate ist angenommen worden, dass kein Kontaktwinkel zwischen dem Glas und der Flüssigkeit existiert, und zwar aus folgenden Gründen:

Ein Rohr von 0·65 mm im Durchmesser enthielt luftfreien Äther. Es wurde mit dem Druckapparat verbunden und regelmässig erhitzt. Blasen erschienen im Rohr, und es erwies sich als möglich, sie bei irgend welcher Temperatur ganz stationär zu erhalten; sie stiegen nicht empor. In einem solchen Kapillarröhrchen ist eine Blase auf ihrem oberen und unteren Ende durch Menisken begrenzt; die Wände des Glasrohrs sind zwar nass, aber mit einer so dünnen Schicht überzogen, dass die Flüssigkeit sehr langsam vom oberen zum unteren Teil des Rohres fliesst. So bleibt die Blase fast ohne Bewegung; sie steigt indessen doch sehr langsam auf. Verkleinert man die Blasen durch Einschrauben der Schraube, so nähern sich die zwei gekrümmten Oberflächen der Flüssigkeit; jedoch fängt die Blase erst an zu steigen, wenn der vertikale Durchmesser dem

horizontalen gleich ist, d. h. wenn sie beinahe kugelförmig wird. Oberhalb 160° bleibt eine Ätherblase nicht länger stationär, selbst wenn sie lang ist; und mit Alkohol steigt sie oberhalb 220° auf. Diese Temperaturen sind augenscheinlich durch den Durchmesser des Rohres bedingt und hängen von der Stabilität des oberen Meniskus ab; mit einem engeren Rohr haben wir oftmals bemerkt, dass das Aufsteigen erst bei einer höheren Temperatur anfing. Doch war es bei solchen Temperaturen stets notwendig die Blase zu einer Kugel zusammenzudrücken, ehe das Aufsteigen stattfand.

Hätte nun ein Kontaktwinkel existiert, so wäre es notwendig gewesen, die Blase zusammenzudrücken, bis sie linsenförmig geworden wäre, d. h. bis ihr senkrechter Durchmesser kleiner als ihr horizontaler war. Dies haben wir nie bemerkt, und so ziehen wir den Schluss, dass in Abwesenheit von Luft es keinen Kontaktwinkel giebt.

Bei dieser Gelegenheit sei es auch bemerkt, dass in relativer Abwesenheit von Luft selbst Quecksilber wahrscheinlich einen konkaven Meniskus zeigt. Es ist uns oftmals sonderbar vorgekommen, dass die Formen der Oberflächen in einem U-förmigen Barometer verschieden waren. Im offenen Schenkel stand das Quecksilber in Berührung mit Luft, während es im geschlossenen Schenkel mit einem sehr verdünnten Gas im Kontakt war; und im letzten Fall ist die Oberfläche weniger gekrümmt als im vorigen Fall. Nun steht das Quecksilber, selbst in sehr gut ausgekochten Barometern, in Berührung nicht mit Glas, sondern mit einer sehr dünnen Luftschicht oder Gasschicht. Herr Baly hat die Güte gehabt, einen Versuch für uns auszuführen, indem er ein Barometerrohr mit reinem Wasserstoff füllte; das Rohr wurde dann mittels seiner Pumpe entleert und bis zu anfangender Rotglut erhitzt. Nach der Erkaltung wurde ausgekochtes Quecksilber hineingelassen und wieder im Vakuum ausgekocht. Die Oberfläche wurde sodann ganz flach und zeigte sogar eine leise konkave Form. Das Auskochen ist bei einem solchen Versuch dem Rohr ausserordentlich gefährlich, denn das Quecksilber stösst sehr heftig. Wir hoffen noch weiter mit solchen Versuchen zu gehen.

Man muss also annehmen, dass man nur, wenn die Flüssigkeit in Berührung mit ihrem eigenen Dampf ist, die Kapillarität genau beobachten kann. Schiff giebt dies auch zu, indem er bemerkt, dass seine Ablesungen schwankten, bevor die Temperatur eine genügend lange Zeit konstant geblieben war, um die Luft aus dem Raum über der Flüssigkeit im Kapillarrohr zu verdrängen.

IX. Versuchsdetails.

Die Oberflächenspannung wurde in der gewöhnlichen Weise mittels der Formel $\frac{1}{2} g r h (\varrho - \sigma) = \gamma$,
berechnet, wo $g = 981{\cdot}1$ genommen wird, r den Wert 0·012935 cm besass, h die gelesene und korrigierte Höhe bedeutet, und ϱ und σ die orthobarische Dichte der Flüssigkeit resp. des Dampfes, auf einen Kubikcentimeter bezogen und in Bruchteilen eines Gramms ausgedrückt, darstellt.

In den nachstehenden Tabellen bedeuten:

t Temperatur (Celsius),
h_1 Steighöhe beobachtet (cm), h_2 Steighöhe korrigiert (cm),
h_3 „ aus der Kurve entnommen (cm),
ϱ Dichtigkeit der Flüssigkeit,
σ „ des Dampfes,
γ Oberflächenspannung (Dynen pro cm).

Äthyloxyd.

t	h_1	h_2	h_3	ϱ	σ	γ
20	—	3·74[1])	3·648	0·7143	0·00187	16·49
40	—	—	3·240	0·6894	0·00373	14·05
50	2·81	3·04	3·038	0·6764	0·00508	12·94
60	2·62	2·83	2·838	0·6658	0·00677	11·80
70	2·44	2·64	2·634	0·6532	0·00892	10·72
80	2·25	2·43	2·430	0·6402	0·01155	9·67
90	2·10	2·265	2·235	0·6250	0·01477	8·63
100	1·90	2·05	2·033	0·6105	0·01867	7·63
110	1·70	1·83	1·830	0·5942	0·02349	6·63
120	1·50	1·62	1·620	0·5764	0·02934	5·65
130	1·31	1·41	1·410	0·5580	0·03638	4·69
140	1·13	1·215	1·203	0·5385	0·04488	3·77
150	0·93	1·00	0·990	0·5179	0·05551	2·88
160	0·735	0·785	0·770	0·4947	0·06911	2·08
170	0·53	0·57	0·560	0·4658	0·08731	1·33
180	0·33	0·35	0·340	0·4268	0·1135	0·64
185	0·215	0·23	0·230	0·4018	0·1320	0·38
188	0·15	0·16	0·160	—	—	—
190	—	—	0·120	0·3663	0·1620	0·16
191	0·07	0·075	0·092	—	—	—
193	0·03	0·031	0·050	0·3300	0·2012	0·04
194·5 (kritisch)	0·00	0.00	0·000	0·2636[2])	0·2636[2])	0·00

Ameisensaures Methyl.

20	—	4·09	3·988	0·9745	0·0016	24·62
30	—	—	3·800	0·9598	0·0022	23·09
40	—	—	3·608	0·9447	0·0031	21·56
50	3·05	3·415	3·415	0·9294	0·0043	20·05

[1]) In einem weiten Rohr beobachtet, also keine Korrektur nötig.
[2]) Young, Phil. Mag. Dezember 1892.

t	h_1	h_2	h_3	ϱ	σ	γ
60	2·90	3·24	3·228	0·9133	0·0060	18·58
70	2·73	3·05	3·040	0·8968	0·0080	17·15
80	2·53	2·83	2·840	0·8803	0·0105	15·70
90	2·39	2·665	2·650	0·8635	0·0135	14·29
100	2·22	2·47	2·455	0·8452	0·0171	12·90
110	2·02	2·25	2·256	0·8264	0·0216	11·52
120	1·84	2·05	2·056	0·8070	0·0268	10·18
130	1·67	1·855	1·855	0·7860	0·0334	8·86
140	1·48	1·645	1·645	0·7638	0·0412	7·54
150	1·30	1·44	1·440	0·7403	0·0506	6·30
160	1·105	1·225	1·225	0·7136	0·0623	5·06
170	0·91	1·01	1·010	0·6844	0·0763	3·90
180	0·72	0·795	0·785	0·6521	0·0943	2·81
190	0·52	0·57	0·564	0·6148	0·1178	1·78
200	0·32	0·35	0·330	0·5658	0·1524	0·87
210	0·095	0·105	0·097	0·4857	0·2188	0·16
214 (kritisch)	0·00	0·00	0·00	0·00	—	0·00
			Essigsaures Äthyl.			
20	—	4·12	4·132	0·9005	0·0003	23·60
80	—	—	3·132	0·8245	0·0035	16·32
90	2·69	2·965	2·957	0·8112	0·0047	15·14
100	2·51	2·76	2·785	0·7972	0·0062	13·98
110	2·36	2·60	2·610	0·7831	0·0080	12·84
120	2·20	2·42	2·435	0·7683	0·0103	11·75
130	2·07	2·275	2·262	0·7533	0·0131	10·66
140	1·90	2·09	2·087	0·7378	0·0165	9·57
150	1·75	1·92	1·913	0·7211	0·0206	8·52
160	1·59	1·74	1·740	0·7033	0·0258	7·48
170	1·415	1·55	1·560	0·6848	0·0316	6·47
180	1·265	1·385	1·385	0·6653	0·0388	5·51
190	1·100	1·200	1·200	0·6441	0·0475	4·54
200	0·935	1·02	1·018	0·6210	0·0580	3·64
210	0·79	0·86	0·840	0·5944	0·0712	2·80
220	0·60	0·65	0·650	0·5648	0·0891	1·96
230	0·42	0·455	0·450	0·5281	0·1130	1·18
240	0·22	0·24	0·235	0·4778	0·1500	0·49
245	0·12	0·13	0·130	0·4401	0.1800	0·21
251 (kritisch)	0·00	0·00	—	—	—	0·00
			Tetrachlorkohlenstoff.			
20	—	2·75	2·540	1·5940	0·0008	25·68
80	1·82	1·995	2·005	1·4765	0·0061	18·71
90	1·77	1·935	1·916	1·4554	0·0079	17·60
100	1·69	1·845	1·824	1·4343	0·0103	16·48
110	1·59	1·74	1·735	1·4125	0·0131	15·41
120	1·51	1·65	1·642	1·3903	0·0163	14·32
130	1·43	1·56	1·552	1·3680	0·0203	13·27
140	1·32	1·445	1·459	1·3450	0·0248	12·22
150	1·235	1·35	1·368	1·3216	0·0302	11·21
160	1·165	1·27	1·276	1·2982	0·0365	10·22
170	1·080	1·175	1·185	1·2734	0·0439	9·24
180	0·995	1·085	1·090	1·2470	0.0525	8·26

t	h_1	h_2	h_3	ϱ	σ	γ
190	0·92	1·00	1·000	1·2192	0·0625	7·28
200	0·84	0·91	0·897	1·1888	0·0742	6·34
210	0·745	0·81	0·797	1·1566	0·0879	5·40
220	0·66	0·715	0·692	1·1227	0·1039	4·47
230	0·56	0·605	0·590	1·0857	0·1174	3·56
240	0·42	0·455	0·480	1·0444	0·1464	2·74
250	0·325	0·355	0·392	0·9979	0·1754	1·93
260	0·225	0·245	0·260	0·9409	0·2146	1·20
270	0·12	0·13	0·155	0·8665	0·2710	0·59
283 (kritisch)	0·00	0·00	0·00	0·5578	0·5578	0·00
			Benzol.			
80	—	—	3·945	0·8127	0·0027	20·28
85	3·53	3·87	3·860	—	—	—
90	3·46	3·79	3·772	0·8042	0·0036	19·16
100	3·30	3·615	3·603	0·7928	0·0047	18·02
110	3·14	3·44	3·428	0·7810	0·0060	16·86
120	2·97	3·25	3·250	0·7692	0·0076	15·71
130	2·80	3·065	3·072	0·7568	0·0095	14·57
140	2·66	2·91	2·895	0·7440	0·0118	13·45
150	2·505	2·735	2·718	0·7310	0·0144	12·36
160	2·30	2·515	2·538	0·7185	0·0173	11·29
170	2·16	2·36	2·360	0·7043	0·0209	10·20
180	1·985	2·165	2·180	0·6906	0·0249	9·15
190	1·82	1·985	1·997	0·6758	0·0298	8·16
200	1·67	1·82	1·813	0·6610	0·0355	7·17
210	1·49	1·62	1·625	0·6432	0·0421	6·20
220	1·32	1·435	1·437	0·6256	0·0503	5·25
230	1·16	1·26	1·245	0·6066	0·0599	4·32
240	0·945	1·025	1·045	0·5852	0·0715	3·41
250	0·78	0·845	0·850	0·5610	0·0857	2·56
260	0·60	0·65	0·642	0·5327	0·1040	1·75
270	0·405	0·435	0·422	0·4985	0·1289	0·99
275	0·31	0·33	0·318	0·4708	0·1450	0·66
280	0·23	0·245	0·205	0·4514	0·2209	0·29
288·5 (kritisch)	0·00	0·00	0·00	0·3043	0·3043	0·00
			Chlorbenzol.			
20·4	—	4·21	—	1·1073	0·0000	—
150	2·68	2·93	2·917	0·9599	0·0054	17·67
160	2·55	2·785	2·790	0·9482	0·0068	16·62
170	2·45	2·675	2·663	0·9355	0·0083	15·67
180	2·33	2·545	2·533	0·9224	0·0102	14·66
190	2·20	2·400	2·405	0·9091	0·0124	13·69
200	2·10	2·29	2·277	0·8955	0·0150	12·72
210	1·95	2·125	2·148	0·8802	0·0180	11·75
220	1·84	2·005	2·015	0·8673	0·0215	10·81
230	1·74	1·89	1·884	0·8518	0·0255	9·88
240	1·60	1·74	1·750	0·8355	0·0301	8·94
250	1·48	1·61	1·616	0·8196	0·0355	8·04
260	1·33	1·45	1·480	0·8017	0·0418	7·14
270	1·22	1·325	1·346	0·7835	0·0494	6·27
280	1·11	1·205	1·205	0·7639	0·0580	5·40

t	h_1	h_2	h_3	ϱ	σ	γ
290	0·99	1·07	1·076	0·7440	0·0667	4·54
300	0·88	0·95	0·943	0·7220	0·0778	3·79
310	0·74	0·80	0·795	0·6988	0·0909	3·05
320	0·60	0·645	0·647	0·6703	0·1075	2·35
333	0·47	0·50	0·480	0·6274	0·1360	1·47
			Methylalkohol.			
20	—	4·59	—	0·7905	0·0002	23·02
70	3·42	3·72	3·735	0·7460	0·0015	17·64
80	3·32	3·605	3·588	0·7355	0·0021	16·70
90	3·175	3·440	3·430	0·725	0·0029	15·72
100	3·05	3·30	3·293	0·714	0·0040	14·80
110	2·915	3·145	3·140	0·702	0·0054	13·85
120	2·755	2·970	2·972	0·690	0·0071	12·88
130	2·615	2·810	2·795	0·677	0·0094	11·84
140	2·45	2·63	2·610	0·664	0·0122	10·79
150	2·27	2·43	2·430	0·6495	0·0156	9·77
160	2·10	2·24	2·220	0·634	0·0199	8·65
170	1·90	2·025	2·010	0·616	0·0253	7·53
180	1·69	1·795	1·785	0·598	0·0319	6·41
190	1·43	1·52	1·536	0·577	0·0401	5·23
200	1·20	1·27	1·270	0·553	0·0508	4·05
210	0·93	0·985	1·003	0·5255	0·0652	2·93
220	0·68	0·715	0·705	0·490	0·0864	1·80
230	0·345	0·365	0·375	0·441	0·1187	0·77
234	—	—	0·240	0·4145	0·1381	0·42
235	0·185	0·195	0·205	—	—	—
236	—	—	0·172	0·3955	0·1505	0·27
240 (kritisch)	0·00	0·00	0·00	0·2712	0·2712	0·00
			Äthylalkohol.			
20	—	4·40	4·38	0·7626 [1]	0·0001	22·03
40	—	—	4·114	0·7754 [1]	0·0003	20·20
60	—	—	3·844	0·7572 [1]	0·0008	18·43
80	3·36	3·64	3·556	0·7377 [1]	0·0017	16·61
90	3·14	3·405	3·405	0·7283 [2]	0·0025	15·63
100	3·00	3·25	3·250	0·7174 [2]	0·0035	14·67
110	2·85	3·08	3·100	0·7057	0·0049	13·69
120	2·72	2·93	2·930	0·6925	0·0066	12·68
130	2·55	2·745	2·756	0·6789	0·0088	11·63
140	2·40	2·58	2·570	0·6631	0·0115	10·59
150	2·22	2·38	2·376	0·6489	0·0149	9·52
160	2·04	2·18	2·175	0·6329	0·0192	8·45
170	1·835	1·96	1·965	0·6165	0·0245	7·34
180	1·61	1·72	1·745	0·5934	0·0311	6·23
190	1·41	1·50	1·508	0·5782	0·0397	5·13
200	1·175	1·25	1·240	0·5568	0·0508	3·99
210	0·93	0·99	1·000	0·5291	0·0655	2·91
220	0·68	0·72	0·720	0·4958	0·0854	1·87

[1]) Aus Kopps Beobachtungen (Ann. **64**, 213).

[2]) Aus einer Kurve, in der Kopps Beobachtungen mit denjenigen von Ramsay und Young verbunden sind.

t	h_1	h_2	h_3	ϱ	σ	γ
230	0·40	0·42	0·420	0·4550	0·1135	0·91
234	—	—	0·306	0·4292	0·1296	0·59
235	0·23	0·245	0·280	—	—	—
236	—	—	0·242	0·4148	0·1401	0·43
240	0·16	0·165	0·110	0·3825	0·1715	0·15
243·1 (kritisch)	0·00	0·00	0·00	0·2756	0·2756	0·00
			Essigsäure.			
20	—	3·88	3·88	0·9532	0·0001	23·46
130	2·56	2·79	2·775	0·9233	0·0043	16·18
140	2·45	2·67	2·664	0·9091	0·0055	15·32
150	2·34	2·545	2·552	0·8961	0·0067	14·46
160	2·25	2·445	2·440	0·8818	0·0089	13·58
170	2·13	2·31	2·323	0·8689	0·0111	12·71
180	2·025	2·195	2·203	0·8555	0·0137	11·77
190	1·92	2·08	2·080	0·8413	0·0168	10·93
200	1·80	1·945	1·955	0·8264	0·0205	10·05
210	1·695	1·83	1·825	0·8117	0·0249	9·11
220	1·58	1·70	1·695	0·7943	0·0300	8·22
230	1·45	1·56	1·552	0·7758	0·0361	7·28
240	1·305	1·405	1·403	0·7576	0·0433	6·36
250	1·16	1·245	1·243	0·7359	0·0518	5·40
260	1·00	1·075	1·084	0·7138	0·0621	4·48
270	0·85	0·91	0·920	0·6897	0·0742	3·59
280	0·70	0·75	0·750	0·6597	0·0912	2·71
290	—	—	0·576	0·6337	0·1076	1·92
300	—	—	0·395	0·5956	0·1332	1·16
310	—	—	0·213	0·5423	0·1720	0·49
320	—	—	0·025	0·4615	0·2956	0·032
321·5 (kritisch)	0·00	0·00	0·00	0·3523	0·3523	0·00

Zweiter Teil.

X. Beschreibung des einfacheren Apparates.

Das Problem lag nun auf der Hand, eine Auswahl typischer Flüssigkeiten nach dieser Methode zu untersuchen, um ihre Komplexität im flüssigen Zustande zu ermitteln. Wir haben schon gezeigt (siehe S. 445), wie eine solche Rechnung auszuführen ist; aber ein Reisender, der ein neues Land zum ersten Mal betritt, begnügt sich mit einer etwas flüchtigen Umschau nach den hervorragenden Gipfeln und Wäldern; erst später, wenn das Land etwas bekannt wird, beginnt er, die Berge zu ersteigen und in die Wälder einzudringen. So haben wir uns entschlossen, lieber eine Reihe Flüssigkeiten flüchtig zu untersuchen, als ihr Verhalten in allen Beziehungen zu verfolgen. Es sei hierbei nicht

vergessen, dass zu einer vollständigen Untersuchung eine Kenntnis der Dichten der Dämpfe und der Flüssigkeiten bei allen Temperaturen bis zum kritischen Punkt unentbehrlich ist; und aus früheren Erfahrungen wissen wir, dass zur Bestimmung solcher Konstanten jede Flüssigkeit mehr als einen Monat in Anspruch nimmt. Auch war es für unseren jetzigen Zweck ausreichend, wenn wir diejenigen Flüssigkeiten aufweisen konnten, welche bei der gewöhnlichen Temperatur komplexe Moleküle besitzen und eine Idee über die Komplexität geben konnten.

Wir haben also einen einfachen Apparat konstruiert, welcher die Beobachtung der Steighöhen in Abwesenheit von Luft und bei verschiedenen leicht herzustellenden Temperaturen erlaubt. Da andere vielleicht diese Methode anwenden möchten, so geben wir davon eine genaue Beschreibung.

Ein Glasrohr *A* (siehe Fig. 4) wird mit seinen zwei Enden an zwei engere Glasröhren, *B* und *C*, angeschmolzen. An seinem unteren Ende ist *B* zugeschmolzen; *C* bleibt offen. Das Rohr wird zunächst sorgfältig mit Chromsäure-Gemisch ausgewaschen, dann mit reinem Wasser und nachher mit Alkohol ausgespült und getrocknet, indem man ein enges Röhrchen durch die Öffnung bei *C* einschiebt und trockne Luft hindurchbläst. *D* ist ein geschlossener Cylinder aus sehr dünnem Glas, eine Spirale von Eisendraht enthaltend; es wird an eine dünne Glasstange *E* angeschmolzen, welche an dem Kapillarrohr *FG* befestigt ist, wie auf S. 448 beschrieben. Bei *F* existiert ein winziges Loch, und bei *G* ist der Durchmesser des Kapillarröhrchens bestimmt worden, wie auch früher beschrieben worden ist.

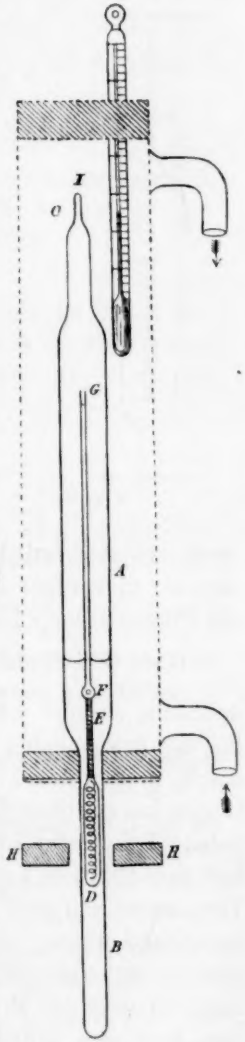


Fig. 4.

Es ist durchaus nicht schwierig, diese Glasblasearbeit auszuführen, wenn man die schon beschriebene Methode verfolgt. *HH* ist ein Magnet, dessen Zweck ist, die Lage des Kapillarrohres so zu ändern, dass das Niveau der Flüssigkeit sich stets ein paar Millimeter unter dem offenen Ende des Kapillarrohrs befindet, wo dessen

Durchmesser bestimmt worden ist. Nachdem das Rohr gereinigt worden ist, so reinigt man auch das Kapillarröhrchen, und zwar auf folgende Weise (siehe Fig. 5). Man thut über ein 5 cm langes und 5 mm weites Glasrohr, *A*, ein Stückchen Gummischlauch, *B*, welches am einen Ende mittels eines kurzen Glasstabs geschlossen ist. In den Gummischlauch sticht man mittels einer dicken Stricknadel ein kleines Loch; durch dieses Loch schiebt man das offene Ende des Kapillarröhrchens, und verbindet das Glasrohr mit der Wasserluftpumpe. Dann stellt man das ganze Kapillaröhrrchen in ein mit Chromsäure-Gemisch gefülltes Probierröhrchen und saugt die Flüssigkeit durch. Das Gemisch wird durch Wasser ersetzt, das Wasser durch Alkohol, und der Alkohol durch Äther. Dann nimmt man das Röhrchen heraus und lässt es freiwillig trocknen, indem Luft durchgesaugt wird. Jetzt setzt man das Kapillarröhrchen in das weitere Rohr hinein, füllt es mit der zu untersuchenden Flüssigkeit und zieht bei I aus; man verbindet das obere Ende mit der Luftpumpe und erhitzt die Flüssigkeit, wenn nötig, so dass sie in heftiges Kochen gerät; und während deren Dampf bei I in die Pumpe schnell hinausströmt, schmilzt man bei I ab.

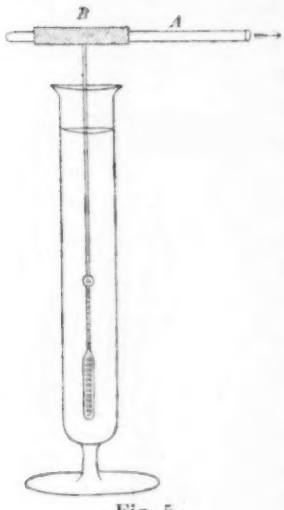


Fig. 5.

Da es sich darum handelt, den Differentialkoëffizienten $d\frac{\gamma(Mv)^{2/3}}{dt}$ zu ermitteln, so sind mindestens zwei Beobachtungen nötig, wovon die eine bei der gewöhnlichen und die andere bei einer höheren Temperatur gemacht werden kann. Figur 4 zeigt einen Wassermantel, für Beobachtungen bei gewöhnlicher Temperatur; eine passende Einrichtung für eine höhere Temperatur ist ein Mantel, wie in Fig. 3 gezeigt, und als Flüssigkeit zum Erhitzen kann man Schwefelkohlenstoff anwenden, welcher eine Temperatur von etwa 46° giebt. Natürlich muss man hierbei den Barometerstand wissen, um die genaue Temperatur des Schwefelkohlenstoffdampfes zu ermitteln. Man befestigt eine Skala an dem Mantel, und nachdem man das Niveau der Flüssigkeit im Kapillarröhrchen adjustiert hat, liest man mittels eines Kathetometers die Höhe der Flüssigkeit zwischen den unteren und oberen Flächen. Es ist zweckmässig das Kapillarrohr mittels des Magnets zwei- oder dreimal hinunter zu ziehen, und die Höhe wieder abzulesen, nachdem man das Niveau wieder ein-

gestellt hat; denn so überzeugt man sich, dass das Kapillarrohr völlig mit der Flüssigkeit benetzt worden ist.

Geschieht es, dass die Flüssigkeit sich als abnorm ausweist, so thut man wohl, andere Beobachtungen bei noch höheren Temperaturen zu machen. Alkohol und Chlorbenzol lassen sich gut zu diesem Zwecke anwenden.

Die Siedepunkte dieser Flüssigkeiten lassen sich aus beistehender Tabelle ablesen[1]).

Schwefelkohlenstoff		Alkohol		Chlorbenzol	
P	t	P	t	P	t
729·5 mm	45°	721·55 mm	77°	738·65 mm	131°
753·75	46	751·0	78	758·8	132
778·6	47	781·45	79	779·9	133

Wenn die Flüssigkeit einen so niedrigen Siedepunkt besitzt, dass die Anwendung solcher hohen Temperaturen ausgeschlossen ist, so kann man das Wasser durch ein mit Eisstücken gefülltes Gefäss strömen lassen, ehe es den Mantel durchströmt. So lässt sich die Temperatur genügend konstant bei 1° oder 2° halten.

XI. Berechnung der Resultate.

Bei solchen Versuchen braucht man nicht die Dichte des Dampfes in Betracht zu ziehen. Für den Zweck genügt es die vereinfachte Gleichung

$$\tfrac{1}{2} g r h \varrho = \gamma$$

anzuwenden. Und es ist auch nicht notwendig eine sehr genaue Kenntnis der Dichte der Flüssigkeit zu besitzen. Der Fehler ist nicht gross, wenn man die Ausdehnung zwischen der atmosphärischen und der Siedetemperatur als eine lineare annimmt.

Um die Methode ganz ins klare zu bringen, erlauben wir uns ein paar Versuche in allen Details wiederzugeben.

Nehmen wir zuerst eine nicht associierende Flüssigkeit, z. B Schwefelkohlenstoff.

Durchmesser des Kapillarröhrchens		0·0258 cm.
Temperatur	19·4°	46·1°
Steighöhe	4·21 cm	3·80 cm
	4.20	3·795
	4·20	3·80
Dichte[2])	1·264	1·223

[1]) Trans. Chem. Soc. **47**, 753.

[2]) Thorpe, Trans. Chem. Soc. **37**, 363. Die Dichte wurde aus Thorpes Bestimmungen der Ausdehnung berechnet.

Daraus lässt sich die Oberflächenspannung auf folgende Weise berechnen:

$$\gamma = 0{\cdot}5 \times 981{\cdot}1 \times 0{\cdot}0129 \times 1{\cdot}264 \times 4{\cdot}20 = 33{\cdot}58 \text{ bei } 19{\cdot}4°.$$
$$\gamma = 0{\cdot}5 \times 981{\cdot}1 \times 0{\cdot}0129 \times 1{\cdot}223 \times 3{\cdot}80 = 29{\cdot}41 \text{ bei } 46{\cdot}1°.$$
$$\gamma\,(Mv)^{2/3} = \{76/1{\cdot}264\}^{2/3} \times 33{\cdot}58 = 515{\cdot}4 \text{ bei } 19{\cdot}4°,$$
$$\gamma\,(Mv)^{2/3} = \{76/1{\cdot}223\}^{2/3} \times 29{\cdot}41 = 461{\cdot}4 \text{ bei } 46{\cdot}1°.$$
$$\frac{d\,\{\gamma\,(Mv)^{2/3}\}}{dt} = \frac{515{\cdot}4 - 461{\cdot}4}{46{\cdot}1 - 19{\cdot}4} = \frac{54{\cdot}0}{26{\cdot}7} = 2{\cdot}022.$$

Der Mittelwert dieses Differentialkoëffizienten von den sechs schon ausführlich untersuchten Körpern beträgt 2·121. Da diese Zahlen zwischen 2·042 und 2·226 schwanken, schliessen wir, dass Schwefelkohlenstoff dem Gebiet der nicht associierten Körper angehört.

Zunächst geben wir die Zahlen für Ameisensäure, eines associierenden Körpers.

Durchmesser des Kapillarröhrchens			0·0285 cm
Temperatur	16·8°	46·4°	79·8°
Steighöhe	4·445 cm	4·205 cm	3·90 cm
	4·45	4·210	3·90
	4·44	4·200	3·90
Mittel	4·442	4·205	3·90
Dichte[1])	1·207	1·170	1·129

$$\gamma = 0{\cdot}5 \times 981{\cdot}1 \times 0{\cdot}01425 \times 1{\cdot}207 \times 4{\cdot}442 = 37{\cdot}47 \text{ bei } 16{\cdot}8°.$$
$$\gamma = 0{\cdot}5 \times 981{\cdot}1 \times 0{\cdot}01425 \times 1{\cdot}170 \times 4{\cdot}205 = 34{\cdot}42 \text{ bei } 46{\cdot}4°.$$
$$\gamma = 0{\cdot}5 \times 981{\cdot}1 \times 0{\cdot}01425 \times 1{\cdot}129 \times 3{\cdot}900 = 30{\cdot}80 \text{ bei } 79{\cdot}8°.$$

$$\gamma\,(Mv)^{2/3} = \{46/1{\cdot}207\}^{2/3} \times 37{\cdot}47 = 424{\cdot}4 \text{ bei } 16{\cdot}8°.$$
$$\gamma\,(Mv)^{2/3} = \{46/1{\cdot}170\}^{2/3} \times 34{\cdot}42 = 397{\cdot}1 \text{ bei } 46{\cdot}4°.$$
$$\gamma\,(Mv)^{2/3} = \{46/1{\cdot}129\}^{2/3} \times 30{\cdot}80 = 364{\cdot}6 \text{ bei } 79{\cdot}8°.$$
$$\frac{d\,\{\gamma\,(Mv)^{2/3}\}}{dt} = \frac{424{\cdot}4 - 397{\cdot}7}{46{\cdot}4 - 16{\cdot}8} = \frac{26{\cdot}7}{29{\cdot}6} = 0{\cdot}902,$$
$$\text{„} \qquad = \frac{397{\cdot}7 - 364{\cdot}6}{79{\cdot}8 - 46{\cdot}4} = \frac{33{\cdot}1}{33{\cdot}4} = 0{\cdot}991.$$

Da diese Zahlen so weit von 2·121 abweichen, so schliesst man, dass Ameisensäure komplexe Moleküle besitzt. Um den Grad der Association zu ermitteln, muss man M mit einem Faktor multiplizieren, welcher den Associationsgrad darstellt. Dies lässt sich folgenderweise berechnen:

$$\left(\frac{2{\cdot}121}{0{\cdot}902}\right)^{3/2} = 3{\cdot}61, \text{ zwischen } 16{\cdot}8° \text{ und } 46{\cdot}4°,$$
$$\left(\frac{2{\cdot}121}{0{\cdot}991}\right)^{3/2} = 3{\cdot}13, \text{ zwischen } 46{\cdot}4° \text{ und } 79{\cdot}8°.$$

[1]) Kopp, Annalen **64**, 215.

Das Molek.-Gewicht bei der niedrigen Temp. ist also $3{\cdot}61 \times 46 = 166$;
und bei der höheren Temperatur $3{\cdot}13 \times 46 = 144$.
Man sieht daraus, dass die Ameisensäure mit steigender Temperatur sich in einfachere Moleküle dissociiert.

Um die relative Genauigkeit der neuen Methode zu prüfen, haben wir ein paar Versuche ausgeführt, indem wir Bestimmungen von dem Wert von k für zwei der schon genau untersuchten Körper gemacht haben, nämlich Chlorkohlenstoff und essigsaures Äthyl. Bei den ersten Bestimmungen fanden wir für k 2·108 resp. 2·226; und unter Anwendung des neuen Apparates, wo Beobachtungen der Steighöhen bei bloss zwei Temperaturen ausgeführt wurden, und wo es also keine Gelegenheit gab diese vereinzelten Ablesungen mittels einer Reihe anderer zu kontrollieren, 1·979 resp. 2·178. Wir müssen also hierbei einen möglichen Fehler von ungefähr 6—7 % erwarten. Doch haben wir den Wert von x, dem Associationsgrad, aus dem Mittelwert der vorigen 6 Bestimmungen von k, 2·121, berechnet; so kann also der mögliche Fehler bald grösser, bald kleiner sein. Als eine Methode zur Molekulargewichtsbestimmung ist diese nicht sehr zu empfehlen; doch lässt sich leicht ein Schluss über die Komplexität der Moleküle ziehen.

Der Bequemlichkeit wegen teilen wir unsere Beobachtungen in zwei Reihen ein; die erste enthält diejenigen Verbindungen, welche im Flüssigkeitszustand dieselbe Molekulargrösse wie im Gaszustand besitzen; die zweite enthält diejenige, welche associiert sind.

In den folgenden Tabellen heisst t Grad Celsius; h Steighöhe in Centimetern; r Halbdurchmesser des Rohrs in Centimetern; ϱ Dichte der Flüssigkeit; γ Oberflächenspannung in Dynen pro cm; $\gamma(Mv)^{2/3}$ Molekularoberflächenenergie in Ergs; K Flüssigkeitskonstante; x Associationsfaktor; xM Molekulargrösse. Die eingeklammerten Zahlen nach ϱ beziehen sich auf die in den folgenden Litteraturangaben enthaltenen Tabellen:

(1) Kopp, Annalen **64**, 212. — (2) Kopp, Annalen **94**, 293. — (3) Kopp, Annalen **98**, 367. — (4) Thorpe, Trans. Chem. Soc. **37**, 141, 327. — (5) Schiff, Berl. Ber. 560. 1886. — (6) Brühl, Annalen **200**, 26. — (7) Markownikow, Annalen **138**, 361. — (8) Zander, Annalen **224**, 80. — (9) Mond und Nasini, Accad. dei Lincei für 1891, 411. — (10) Schiff, Annalen **200**, 88. — (11) Perkin, Trans. Chem. Soc. **45**, 479. — (12) Buff. Berl. Ber. **1**, 206. — (13) Naccari und Pagliani, Jahresbericht 1882, 83. — (14) Zander, Annalen **214**, 174. — (15) Kopp, Annalen **95**, 310.

XII. Nicht associierte Körper.

t	h	r	ϱ(4°)	γ	$\gamma(Mv)^{2/3}$	K	$x \times M$
1. CS_2. Schwefelkohlenstoff. Siedepunkt absolut konstant.							
19·4°	4·20	0·0129	1·264	33·58	515·4		
46·1	3·80	„	1·223	29·41	461·4	2·022	$1·07 \times 76$.
2. N_2O_4. Stickstoffperoxyd. Über Phosphorsäureanhydrid destilliert.							
1·6	3·14	0·0129	1·486(4)	29·52	461·9		
19·8	2·905	„	1·444	26·56	423·5	2·110	$1·01 \times 92$.
3. $SiCl_4$. Tetrachlorsilicium. Präparat von Kahlbaum.							
18·9°	1·735	0·0129	1·486(4)	16·31	383·9		
45·5	1·51	„	1·429	13·66	329·8	2·033	$1·06 \times 169·6$.
4. PCl_3. Phosphorchlorür. Siedepunkt konstant.							
16·4°	2·595	0·01425	1·582(4)	28·71	562·3		
46·2	2·335	„	1·527	24·91	499·8	2·097	$1·02 \times 137·2$.
5. $POCl_3$. Phosphoroxychlorid. Siedepunkt konstant.							
18·0°	2·72	0·01425	1·678(4)	31·91	647·7		
46·1	2·495	„	1·627	28·37	588·0	2·124	$1·00 \times 153·5$.
6. S_2Cl_2. Chlorschwefel. Siedepunkt konstant.							
15·5°	3·97	0·012935	1·678(4)	42·29	787·2		
46·3	3·66	„	1·636	38·00	719·6	2·195	$0·95 \times 134·8$
78·3	3·36	„	1·585	33·81	653·6	2·063	$1·04 \times 134·8$.
7. $SOCl_2$. Thionylchlorid. Siedet innerhalb 0·6°.							
19·8°	2·97	0·0129	1·639(4)	30·80	538·6		
45·9	2·71	„	1·587	27·22	486·2	2·007	$1·08 \times 119·8$.
8. SO_2Cl_2. Sulfurylchlorid. Siedepunkt konstant.							
15·9°	2·73	0·012935	1·674(4)	29·01	540·9		
46·3	2·43	„	1·611	24·84	475·2	2·161	$0·97 \times 134·8$.
9. $Ni(CO)_4$. Nickelkarbonyl. Von Herrn Mond; nicht destilliert.							
19·8°	1·695	0·0129	1·3240(0)	14·20	362·3		
45·9	1·442	„	1·2462	11·37	302·1	2·307	$0·88 \times 170·6$.
10. C_8H_{18}. Normaloktan. Von Herrn Prof. Schorlemmer. Siedet innerhalb 1·2°.							
15·5°	4·32	0·01425	0·7058(4)	21·31	632·2		
46·3	3·91	„	0·6803	18·56	563·9	2·217	$0·93 \times 114$
78·3	3·445	„	0·6534	15·74	491·6	2·259	$0·91 \times 114$.
11. CCl_4. Tetrachlorkohlenstoff. Siehe S. 455.						2·1052	$1·01 \times 153·6$.
12. C_2H_5J. Jodäthyl. Ganz rein. Dichte von uns bestimmt.							
19·1°	2·445	0·0129	1·937	30·00	559·1		
46·2	2·22	„	1·875	26·34	502·1	2·103	$1·01 \times 156$
78·2	1·935	„	1·805	22·11	432·1	2·188	$0·96 \times 156$.

	t	h	r	ϱ	γ	$\gamma(Mv)^{2/3}$	K	$x \times M$
13.	C_2H_5SH. Merkaptan. Von Kahlbaum. Nicht fraktioniert. Dichte von uns bestimmt.							
	2·0°	3·83	0·01465	0·5587	23·63	409·9		
	16·7	3·57	„	0·8428	21·62	379·6	2·061	1·04 × 62.
14.	$(C_2H_5)_2O$. Äthyläther. Siehe S. 442.						2·1716	0·99 × 74.
15.	$CCl_3.CHO$. Chloral. Siedete innerhalb 2°.							
	19·4°	2·56	0·0129	1·511 (4)	24·48	518·3		
	45·8	2·31	„	1·466	21·43	462·9	2·098	1·02 × 147·2.
16.	$C_6H_{12}O_3$. Paraldehyd. Siedete innerhalb 3°.							
	15·0°	3·79	0·01425	0·9993 (11)	26·47	686·6		
	46·5	3·39	„	0·9881	23·42	611·9	2·371	0·85 × 132.
17.	$H.COOCH_3$. Ameisensaures Methyl. Siehe S. 442.						2·0419	1·06 × 60.
18.	$Cl.COOEt$. Chlorameisensaures Äthyl. Siedete innerhalb 1°. Dichte von uns bestimmt.							
	15·1°	3·32	0·01425	1·143	26·53	551·7		
	46·5	2·98	„	1·090	22·72	487·5	2·045	1·06 × 108·4.
19.	$CH_3.COOC_2H_5$. Essigsaures Äthyl. Siehe S. 442.						2·2256	0·99 × 88.
20.	$CH_3.CO.CH_2COOEt$. Acetessigsaures Äthyl. Siedete innerhalb 0·2°.							
	14·8°	4·51	0·01425	1·0301 (5)	32·47	817·0		
	46·4	4·175	„	0·9970	29·09	748·0	2·183	0·96 × 130.
21.	$CH_3.COCl$. Acetylchlorid. Siedepunkt konstant.							
	14·8°	3·28	0·01425	1·124 (4)	25·79	437.1		
	46·2	2·85	„	1·064	21·20	373·0	2·040	1·06 × 78·4.
22.	$(CH_3CO)_2O$. Essigsaures Anhydrid. Siedete innerhalb 0·5°.							
	14·9°	4·285	0·01425	1·079 (3)	32·32	670·7		
	46·5	3·900	„	1·042	28·41	603·4	2·129	0·99 × 102.
23.	C_3H_5SCN. Sulfocyansaures Äthyl. Siedete innerhalb 0·3°.							
	17·6°	5·51	0·0129	1·013 (12)	35·32	687·6		
	46·4	5·12	„	0·981	31·79	632·2	1·923	1·16 × 87.
	78·4	4·68	„	0·945	27·99	570·6	1·924	1·16 × 87.
24.	C_2H_5NCS. Äthylsenföl. Siedete innerhalb 0·2°.							
	18·4°	5·53	0·0129	1·001 (12)	35·02	687·3		
	46·0	5·12	„	0·972	31·49	630·2	2·068	1·04 × 87.
25.	C_3H_5NCS. Allylsenföl. Siedepunkt konstant.							
	18·4	4·35	0·01465	1·009 (3)	31·53	670·8		
	46·0	4·03	„	0·979	28·36	615·5	2·004	1·09 × 99.
26.	C_6H_6. Benzol. Siehe S. 442.						2·1043	1·01 × 78.
27.	C_6H_5Cl. Chlorbenzol. Siehe S. 442.						2·0770	1·03 × 112·4.

t	h	r	ϱ	γ	$\gamma(Mv)^{2/3}$	K	$x \times M$
28. $C_6H_5.CHO$. Benzaldehyd. Siedete innerhalb 0·5°.							
15·4°	5·89	0·012935	1·0480(2)	30·19	850·6		
78·3	5·04	„	0·9915	31·72	714·4	2·165	0·97 × 106.
29. $C_6H_5NO_2$. Nitrobenzol. Siedete konstant.							
13·6°	5·15	0·01425	1·188(3)	42·75	942·8		
78·4	4·44	„	1·124	34·89	798·2	2·230	0·93 × 123
156·2	3·68	„	1·047	26.94	646·0	1·956	1·13 × 123.
30. $C_6H_5NH_2$. Anilin. Siedepunkt konstant.							
132·1°	5·17	0·012935	0·9212(4)	30·23	655·4		
184·5	4·40	„	0·8726	24·36	547·8	2·053	1·05 × 93.
31 C_6H_5CN. Benzonitril. Siedepunkt konstant.							
18·1°	5·01	0·01465	1·007(3)	36·22	792·7		
46·3	4·665	„	0·9806	32·88	731·8	2·160	0·97 × 103
78·3	4·28	„	0·9526	29·29	664·8	2·094	1·02 × 103.
32. $C_6H_4(OH)(OCH_3)$ Guajacol. Von Kahlbaum. Nicht ganz rein. Siedete innerhalb 2°. Dichte von uns bestimmt.							
19·6°	4·64	0·01465	1·119	37·35	861·0		
46·0	4·39	„	1·092	34·45	807·9	2·011	1·08 × 124
78·0	4·05	„	1·059	30·82	738·9	2·156	0·96 × 124.
33. C_5H_5N. Pyridin. Siedete innerhalb 0·4°. Dichte aus Beilstein III, 663.							
17·0°	6·175	0·0129	0·9825	38·40	715·3		
46·2	5·675	„	0·9512	34·17	650·3	2·226	0·93 × 79.
34. $C_5H_{10}.NH$. Piperidin. Siedete innerhalb 1·5°. Dichte aus Beilstein III, 616							
16·5°	4·95	0·01425	0·8640	29·89	637·1		
46·4	4·535	„	0·8337	26·43	576·8	2·017	1·08 × 85
78·4	4·055	„	0·8024	22·75	509·3	2·062	1·04 × 85.
35. C_9H_7N. Chinolin. Absolut konstanter Siedepunkt. Dichte aus Beilstein III, 741.							
15·4°	5·88	0·01425	1·098	45·13	1082·0		
78·4	5·13	„	1·044	37·44	928·7	2·433	0·81 × 129.
36. $CH_3.CO.C_3H_7$. Methylpropylketon. Siedepunkt innerhalb 1°. Dichte von uns bestimmt.							
16·7°	4·35	0·01425	0·8351	25·39	558·0		
46·4	3·94	„	0·8039	22·16	499·1	1·983	1·11 × 86
78·4	3·47	„	0·7731	18·75	433·7	2·044	1·06 × 86.

Diese Substanzen haben im allgemeinen einen Associationsfaktor, welcher dicht an eins liegt. Es giebt zwar einige Ausnahmen. Z. B. besitzt Nickel-Karbonyl den Koëffizienten 2·307, woraus $x = 0·88$. Wäre dies nun eigentlich der Fall, müsste Nickel-Karbonyl in dissociiertem Zustand existieren, was sich wohl nicht denken lässt. Die Erklärung

dieser scheinbaren Ausnahme beruht wahrscheinlich auf der Bildung von einer Spur Nickelhydroxyd im Kapillarröhrchen. Auch muss man sich erinnern, dass k gleich 2.121 genommen worden ist, während es wohl auch den Wert, wie beim essigsauren Äthyl, 2·226 besitzen kann, wenn nicht einen noch höheren. Berechnet man den Faktor unter Anwendung letzteren Wertes, so erhält man $x = 0{\cdot}95$. Beim Paraldehyd war das Präparat wahrscheinlich nicht ganz rein. Beim sulfocyansauren Äthyl kann möglicherweise etwas Association stattfinden, da aber der Koëffizient sich bei der höheren Temperatur nicht verändert, haben wir es als einen aus einfachen Molekülen bestehenden Körper angenommen. Beim Chinolin ist die Ursache anders. Bei niedriger Temperatur besitzt dieser Körper grosse Viscosität; Anilin und Nitrobenzol verursachten aus gleichem Grunde grosse Mühe. Für solche Körper ist eine höhere Temperatur zu empfehlen; und wir haben deswegen bei den letztgenannten Körpern eine solche angewendet.

XIII. Associierende Körper.

a. Die Alkohole.

37. CH_3OH. **Methylalkohol.** Siehe S. 457.

Hier haben wir die Resultate aus unserer früheren Arbeit entnommen. Der Wert von $\frac{d[\gamma(Mv)^{2/3}]}{dt}$ beträgt

zwischen 16° und 46° 0·933,
„ 46° „ 78° 0·969,
„ 78° „ 132° 1·046.

38. $CH_3.CH_2.OH$. **Äthylalkohol.** Siehe S. 457.

Hier sind die Werte

zwischen 16° und 46° 1·083,
„ 46° „ 78° 1·172,
„ 78° „ 132° 1·352.

t	h	r	ϱ	γ	$\gamma(Mv)^{2/3}$	K
39. $CH_3.CH_2.CH_2.OH$. **Propylalkohol.** Siedete innerhalb 0·5°.						
16·4°	4·22	0·01425	0·8073 (13)	23·82	421·0	
46·3	3·89	„	0·7831	21·29	384·1	1·234
78·3	3·54	„	0·7546	18·67	345·3	1·213
40. $CH_3.CH_2OH.CH_3$. **Isopropylalkohol.** Siedete innerhalb 0·5°. Dichte aus Beilstein I, 242.						
16·3°	3·88	0·01425	0·7876	21·34	383·6	
46·3	3·595	„	0·7630	19·17	352·0	1·053
78·3	3·285	„	0·7332	16·83	317·2	1·087.

t	h	r	ϱ	γ	$\gamma(Mv)^{2/3}$	K
41. $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2OH$. Normaler Butylalkohol. Siedete innerhalb 0·5						
17·4°	4·305	0·01425	0·8115(8)	24·42	494·8	
45·7	4·005	„	0·7907	22·14	456·2	1·364
77·9	3·63	„	0·7634	19·36	408·7	1·475
131·4	3·00	„	0·7140	14·97	330·9	1·454.
42. $CH_3.CH_2.CH.OH.CH_3$. Isobutylalkohol. Siedete innerhalb 1°.						
16·2°	4·055	0·01425	0·8038(13)	22·78	464·5	
46·4	3·735	„	0·7800	20·36	423·6	1·361
78·4	3·380	„	0·7522	17·77	378·7	1·403
132·25	2·715	„	0·6958	13·20	296·4	1·529.
43. $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2OH$. Amylalkohol. Siedete konstant.						
16·4°	4·18	0·01425	0·8119(3)	23·72	539·4	
46·3	3·905	„	0·7891	21·54	499·0	1·351
78·3	3·57	„	0·7632	19·04	451·2	1·494
132.2	2·97	„	0·7106	14·75	366·6	1·570.
44. $CH_2{=}CH.CH_2OH$. Allylalkohol. Siedete innerhalb 2°.						
14·8°	4·34	0·01425	0·8569(4)	25·99	431·7	
46·4	3·94	„	0·8287	22·82	387·7	1·393
78·4	3·61	„	0·7989	19·70	342·9	1·401.
45. $(CH_2.OH)_2$. Glykol. Siedete innerhalb 0·8°. Dichte von uns bestimmt.						
16·8°	6·56	0·012935	1·1180	46·38	677·2	
46·1	6·34	„	1·0912	43·90	648.9	1·036
78·2	6·02	„	1.0680	40.81	611·7	1·159
131·9	5·405	„	1·0297	35·32	542·6	1·286.

Um eine Übersicht über das Verhalten der Alkohole zu geben, stellen wir sämtliche Alkohole in einer kurzen Tabelle zusammen. Hierbei sind die Temperaturen bloss annähernd angegeben; die richtigen Temperaturen sind oben zu finden.

	16—46°		46—78°		78—132°	
	K	$x \times M$	K	$x \times M$	K	$x \times M$
Methylalkohol	0·933	$3·43 \times 32$	0·969	$3·24 \times 32$	1·046	$2·89 \times 32$
Äthylalkohol	1·083	$2·74 \times 46$	1·172	$2·43 \times 46$	1·352	$1·97 \times 46$
Propylalkohol	1·234	$2·25 \times 60$	1·213	$2·31 \times 60$	—	—
Isopropylalkohol	1·053	$2·86 \times 60$	1·087	$2·72 \times 60$	—	—
Butylalkohol	1·364	$1·94 \times 74$	1·475	$1·72 \times 74$	1·454	$1·76 \times 74$
Isobutylalkohol	1·361	$1·95 \times 74$	1·403	$1·86 \times 74$	1·529	$1·64 \times 74$
Amylalkohol	1·351	$1·97 \times 88$	1·494	$1·69 \times 88$	1·570	$1·57 \times 88$
Allylalkohol	1·393	$1·88 \times 58$	1·401	$1·86 \times 58$	—	—
Glykol	1·036	$2·92 \times 62$	1·159	$2·48 \times 62$	1·286	$2·12 \times 62$

Aus dieser Tabelle sehen wir, dass Methylalkohol am meisten associiert ist; zunächst zwischen ihm und Äthylalkohol steht das Glykol;

dann reihen sich die anderen Alkohole meist in der Ordnung ihrer Formelgewichte an. Bemerkenswert ist das Verhalten von Isopropylalkohol, welcher den Äthylalkohol in Komplexität zu übertreffen scheint. Doch muss man kein zu grosses Gewicht auf den absoluten Wert dieser Zahlen ausser für Methyl- und Athylalkohol legen; die Messungen sind vielmehr als vorläufig zu betrachten.

Zunächst kommen wir an die Säuren.

b. Die Säuren.

t	h	r	ϱ	γ	$\gamma (Mv)^{2/3}$	K
46. *HCOOH*. Ameisensäure. Von Kahlbaum erhalten. Von konstantem Siedepunkt.						
16·8°	4·442	0·01425	1·207(1)	37·47	424·4	
46·4	4·205	„	1·170	34·42	397·7	0·902
79·8	3·900	„	1·129	30·80	364·6	0·991
47. *CH_3.COOH*. Essigsäure. Siehe S. 458. Hier sind die Werte von K zwischen 16° und 46° 0·900						
„ 46° „ 78° 0·953						
„ 78° „ 132° 1·074.						
48. *$CH_3.CH_2.COOH$*. Propionsäure. Von Kahlbaum bezogen. Siedet innerhalb 1°.						
16·6°	4·16	0·012935	1.006(14)	26·57	466·3	
46·4	3·79	„	0.971	23·54	423·2	1·446
79·6	3·43	„	0·9354	20·36	375·3	1·443
132·5	2·84	„	0·858	15·46	301.8	1·390
49. *$CH_3.CH_2.CH_2.COOH$*. Buttersäure[1]). Von Kahlbaum bezogen. Siedepunkt konstant.						
15·0°	3·93	0·01425	0·9734	26·74	538·7	
46·5	3·69	„	0·9412	23.75	489·4	1·57
78·6	3·30	„	0·9086	20·97	442·2	1·47
132·3	2·76	„	0·8517	16·44	361·8	1·50
50. *$(CH_3)_2CH.COOH$*. Isobuttersäure. Siedete innerhalb 0·7°.						
16·0°	3·755	0·01425	0·952(7)	24·99	510·9	
46·4	3·42	„	0·923	22·07	460·5	1·66
78·4	3·11	„	0.898	19·53	415·1	1·42
132·2	2·55	„	0·8635	15·39	335·8	1·47.
51. *$(CH_3)_2.CH.CH_2.COOH$*. Valeriansäure. Von Kahlbaum bezogen. Siedepunkt konstant.						
17·0°	3.89	0·01425	0·9428(15)	25·64	582·0	
46·5	3·59	„	0·9107	22·86	531·0	1·73
78·2	3·26	„	0·8796	20·04	476·6	1·72
132·3	2·75	„	0·8283	15·92	394·1	1·49
184·9	2·20	„	0·7720	11·87	308·0	1·64

t	h	r	ϱ	γ	$\gamma(Mv)^{2/3}$	K

52. $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.COOH$. Isokapronsäure. Von Kahlbaum bezogen. Siedete innerhalb 0·7°. Dichte von uns bestimmt.

17·0	4·53	0·012935	0·9239	25·97	651·3	
46·5	4·14	„	0·8995	23·63	603·3	1·628
78·2	3·83	„	0·8714	21·17	552·2	1·612
132·3	3·28	„	0·8245	17·16	464·3	1·625

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

	16—46°		46—78°		78—132°		132—185°	
	K	$x \times M$	K	$x \times M$	K	$x \times M$	K	$x \times M$
Ameisensäure	0·902	3·61× 46	0·991	3·13× 46	—	—	—	—
Essigsäure	0·900	3·62× 60	0·953	3·32× 60	1·074	2·77× 60	—	—
Propionsäure	1·446	1·77× 74	1·443	1·78× 74	1·39	1·88× 74	—	—
Buttersäure	1·57	1·58× 88	1·47	1·73× 88	1·50	1·69× 88	—	—
Isobuttersäure	1·66	1·45× 88	1·42	1·82× 88	1·47	1·73× 88	—	—
Valeriansäure	1·73	1·36×102	1·72	1·37×102	1·49	1·70×102	1·64	1·48×102
Kapronsäure	1·63	1·49×116	1·61	1·47×116	1·63	1·49×116	—	—

Auch hier beobachten wir, dass mit wachsendem Formelgewicht die Association sich verringert; und wir können auch vielleicht sagen, dass eine Temperaturerhöhung weniger Einfluss bei den höheren, als bei den niedrigeren Gliedern der Reihe besitzt.

Es bleiben noch einige Körper, die weder Alkohole noch Säuren sind, welche auch abnorme Werte geben. Sie sind Aceton, Nitroäthan und Propionitril. Sie lieferten folgende Werte:

53. $CH_3.CO.CH_3$. Aceton. Siedete konstant.

16·8°	4·60	0·012953	0·7998[4])	23·35	406·1	
46·4	4·05	„	0·7656	19·68	352·3	1·818
78·3	3·44	„	0·7281	15·90	294·3	1·818

54. $CH_3.CH_2CN$. Propionitril. Siedete innerhalb 0·2°.

16·8°	5·36	0·012935	0·7841[4])	26·68	453·7	
46·4	4·915	„	0·7551	23·55	410·8	1·450
78·3	4·37	„	0·7276	20·18	360·8	1·567

55. $CH_3.CH_2NO_2$. Nitroäthan. Siedete innerhalb 1°. Dichte von uns bestimmt.

16.6°	4·34	0·001425	1·055	31·96	549·4	
46·4	4·00	„	1·019	28·48	500·3	1·647
79·6	3·60	„	0·979	24·63	444·4	1·684

	17—46°		46—78°	
	K	$x \times M$	K	$x \times M$
Aceton	1·818	1·26×58	1·818	1·26×58
Propionitril	1·450	1·77×55	1·567	1·57×55
Nitroäthan	1·647	1·46×75	1·684	1·41×75

Bemerkenswert ist es, dass, während das Aceton associiert, das Methylpropylketon normal ist; man kann auch das Propionitril mit dem Benzonitril, und das Nitroäthan mit dem Nitrobenzol vergleichen. Ein höheres Molekulargewicht scheint der Association nicht günstig zu sein.

XIV. Wasser.

Das Verhalten des Wassers haben wir etwas ausführlicher untersucht. Destilliertes Wasser wurde zweimal über alkalischem übermangansaurem Kali in gläsernen Retorten destilliert. Der Gebrauch von Platin oder Silber war überflüssig, da die Versuche in gläsernen Gefässen ausgeführt werden mussten.

Wegen der grossen Steighöhe des Wassers haben wir ein neues, etwas weiteres Kapillarröhrchen benutzt. Der Durchmesser wurde wie gewöhnlich bestimmt und betrug nach zwei Messungen mit Objektiven von verschiedener Brennweite 0·03686 cm; also $r = 0{\cdot}01843$ cm.

Das Rohr wurde in der gewöhnlichen Weise ausgekocht und zugeschmolzen. Sein Durchmesser betrug zufällig genau 1 cm. Die Steighöhe des Wassers, in diesem Rohr bei 20° gemessen, sowie auch berechnet, war 0·14 cm. Da die Steighöhen im engeren Röhrchen annähernd bekannt waren, so konnten wir die Steighöhen im weiten Rohr bei allen Temperaturen genügend genau berechnen.

In folgender Tabelle steht unter t die Versuchstemperatur; h_1 die beobachtete Steighöhe, h_2 die korrigierte Steighöhe und h_3 dieselbe von einer Kurve abgelesen.

t	h_1	h_2	h_3	t	h_2	h_2	h_3
7·4°	7·86	8·00	8·00	78·1°	6·835	6·955	6·955
19·3	7·69	7·83	7·83	90	6·65	6·765	6·75
40·0	7·395	7·525	7·525	100	6·50	6·615	6·595
50·0	7·24	7·37	7·385	110	6·315	6·425	6·425
60·0	7·105	7·23	7·23	120	6·13	6·24	6·245
70·0	6·96	7·08	7·075	130	5·97	6·075	6·075

Unter Benutzung der Kurve wurde folgende Tabelle aufgestellt:

t	h_3	ϱ	γ	$\gamma(Mv)^{2/3}$ Beobachtet	$\gamma(Mv)^{2/3}$ Aus der Kurve	$d\frac{[\gamma(Mv)^{2/3}]}{dt}$	$x \times M$
0°	8·10	0·9999[1])	73·21	502·9	502·9	0·87	3·81 × 18
10	7·96	0·9997	71·94	494·2	494·2	0·89	3·68 „
20	7·82	0·9983	70·60	485·3	485·3		

[1]) Bis 100° haben wir die Berechnungen von Rosetti, aus Watts Dictionary, 1. Suppl., S. 672, benutzt. Die übrigen stammen aus einer Arbeit von Ramsay und Young, Phil. Trans. 1892.

t	h_3	ϱ	γ	$\gamma(Mv)^{2/3}$ Beobachtet	$\gamma(Mv)^{2/3}$ Aus der Kurve	$\frac{d[\gamma(Mv)^{2/3}]}{dt}$	$x \times M$
30	7·675	0·9958	69·10	476·0	476·1	0·93	$3·44 \times 18$
40	7·525	0·9923	67·50	466·0	466·3	0·98	3·18 „
50	7·385	0·9882	65·98	456·7	456·4	0·99	3·13 „
60	7·23	0·9834	64·27	446·4	446·2	1·02	3·00 „
70	7·075	0·9779	62·55	436·0	435·9	1·03	2·96 „
80	6·925	0·9719	60·84	425·9	425·3	1·06	2·83 „
90	6.75	0·9656	58·92	414·3	414·6	1·07	2·79 „
100	6·595	0·9586	57·15	403·7	403·5	1·11	2·66 „
110	6·425	0·9512	55·25	392·3	392·3	1·12	2·61 „
120	6·245	0·9441	53·30	380·4	380·7	1·16	2·47 „
130	6·075	0·9365	51·44	369·2	369·1	1·16	2·47 „
140	5·89	0·9283	49·42	356·8	357·0	1·21	2·32 „

Diese Tabelle lehrt, dass das Molekulargewicht von Wasser, wie oftmals vermutet, viel höher als 18 ist, und dass seine Formel bei 0° annähernd $H_8O_4 = (H_2O)_4$ ist. Es ist sehr bemerkenswert, dass unter den Körpern, die wir schon untersucht haben, kein einziger ein höheres Molekulargewicht als das vierfache des gasförmigen besitzt. Wir müssen es aber nicht unerwähnt lassen, dass wir Schwefel auch untersucht haben, in der Hoffnung, dass wir im flüssigen sowie im gasförmigen Zustand einen noch höheren Faktor entdecken könnten; doch blieben unsere Versuche wegen der Zähigkeit des geschmolzenen Schwefels ohne Erfolg. Wir hoffen jedoch diese sehr interessante aber schwierige Frage noch beantworten zu können.

XV. Versuche von Eötvös und von Schiff.

Die Versuche von Eötvös sind auch hier zu erwähnen. Es sei daran erinnert, dass, wie auf S. 438 bemerkt, seine Differentialgleichung richtig ist, obgleich die Gleichung, aus der er diese ableitet, nicht berechtigt ist. Folglich darf man hier seine Zahlen citieren, und es ist sogleich ersichtlich, dass sie mit den unserigen übereinstimmen. Die Einheiten hierbei sind, wie früher, Dynen pro Quadratcentimeter.

Substanz	Temperatur-Intervalle	K
Äthyloxyd	6— 62°	2·237
„	62—120	2·217
„	120—190	2·168
Äthylenbromid	20— 99	2·227
„	99—213	2·276
Chloroform	20— 60	2·256
Quecksilbermethyl	20— 99	2·237
Karbonylchlorid	3 — 63	2·267
Kohlendioxyd	3— 31	2·237
Schwefelkohlenstoff	22— 78	2·325
Schwefelsäure (?)	2— 60	2·256
Mittel		2·246

Eötvös hat auch Messungen mit Methyl- und Äthylalkohol gemacht und hat auch erkannt, dass aus ihrer Unregelmässigkeit ihre Molekulargewichte zu berechnen sind. Doch sind seine Beobachtungen nicht genügend zahlreich. Auch für Wasser und für Essigsäure stellt er einige Zahlen auf.

Man kann auch aus Schiffs Resultaten den Wert von K zwischen der gewöhnlichen Temperatur und dem Siedepunkt berechnen, doch hier sind die Resultate überhaupt nicht gut. Der Grund davon liegt wahrscheinlich daran, dass Schiff seine Messungen bei niedrigen Temperaturen ausgeführt hat, ohne dafür zu sorgen, dass die Flüssigkeit ausser Berührung mit der Luft stand. Es ist ja gewiss, dass man mit einer Lösung von Luft in der oberen Schicht der Flüssigkeit zu thun hat; bei höheren Temperaturen ist dies nicht so sehr zu befürchten, wie Schiff[1]) selbst bemerkt. Schiff scheint nicht acht darauf gegeben zu haben, dass bei niedrigeren Temperaturen dieser Einfluss noch bedeutender wird.

Wir haben also einige von Schiffs Versuchsdaten willkürlich genommen, und den Wert von K in jedem Fall ausgerechnet.

Substanz	Temperatur-Intervalle	K
Hexan	2·1°— 68·1°	2·283
Diisobutyl	6·2 —107·4	2·505
Diisoamyl	2·6 —159·1	2·501
Amylen	4·3 — 36·8	2·203
Kaprylen	2·0 —124·6	2·369
Diallyl	4·1 — 58·4	2·215
Benzol	6·7 — 79·9	2·879
Toluol	5·8 —109·8	2·208
Paraldehyd	5·0 —124·1	2·452
Diäthylacetal	4·5 —103·2	2·407
Äthyloxyd	5·8 — 34·6	2·014
Äthylacetat	6·3 — 75·5	2·155
Propylbutyrat	5·8 —143·5	2·371
Aceton	5·0 — 56·1	1·779
Methylalkohol	7·3 — 64·2	0·829

Obgleich diese Resultate wenig regelmässig sind, so bestätigen sie doch im allgemeinen die unserigen; auch die Abnormalität bei Aceton- und Methylalkohol zeigt sich. Die Schlüsse von Schiff, welche er am Ende seiner Abhandlung anführt, werden durch die oben angeführten Gründe etwas beeinflusst. Doch da er bei seinen Berechnungen in allen Fällen die Steighöhe beim Siedepunkt benutzt, wo der Dampf der Substanz die Luft meistens ersetzt hat, so hat er Regelmässigkeiten beobachten können.

[1]) Annalen **223**, 55.

XVI. Berechnung der kritischen Temperaturen.

Aus den vorangehenden Angaben lassen sich die kritischen Temperaturen annähernd berechnen. Schiff hat dies auch versucht[1]), doch hat er die Veränderung der Steighöhen, welche keine lineare Funktion der Temperatur ist, dazu benutzt; während wir die Veränderung der molekularen Oberflächenenergie angewendet haben. Schon früher (S. 442) haben wir gezeigt, dass dieselbe eine lineare Funktion der Temperatur ist; doch schneidet die Linie die Temperaturaxe in der Regel etwa 6° unterhalb des kritischen Punktes. Bei dieser Berechnung sind die möglichen Fehlerquellen erstens Ungenauigkeit in der Bestimmung des Koëffizienten, und zweitens Ungewissheit über die 6°, die addiert werden müssen. Diese Fehlerquellen machen die Schätzung der kritischen Temperatur um einige Grade ungewiss. Wo es möglich gewesen ist, eine Vergleichung zu machen, ist die Übereinstimmung eine ziemlich gute.

Die kritische Temperatur wird einfach berechnet, indem man die Molekularoberflächenenergie bei einer bestimmten Temperatur durch den Koëffizienten dividiert; man addiert sodann die Temperatur zum Quotienten und fügt 6°, den Wert von d, dazu. Z. B. beim Acetylchlorid beträgt der Wert von $\gamma(Mv)^{2/3}$ 373·0 bei 46·2. Der Wert von K ist 2·040. Der Quotient ist 182·8. Addiert man nun $46{\cdot}2 + 6$, so erhält man 235·0 als die kritische Temperatur.

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Substanzen	Formel	Kritische Temperaturen	
		berechnet von *R.* u. *S.*	beobachtet
1. Schwefelkohlenstoff	CS_2	280·3	275·0 (Cagniard de la Tour) 273·0 (Hannay u. Hogarth) 277·7 (Hannay) 271·8 (Sajotschewski) 279·6 (Galitzine)
2. Stickstoffperoxyd	N_2O_4	226·4	171·2[2]) (Nadejdine)
3. Tetrachlorsilicium	$SiCl_4$	213·8	230 (Mendelejeff) 221 (Guldberg)
4. Phosphorchlorür	PCl_3	290·5	285·5 (Pawlewski)
5. Phosphoroxychlorid	$POCl_3$	329·0	
6. Chlorschwefel	S_2Cl_2	391·3	
7. Thionylchlorid	$SOCl_2$	294·2	
8. Sulfurylchlorid	SO_2Cl_2	272·2	
9. Nickeltetrakarbonyl	$Ni(CO)_4$	182·8	151 (Mond und Nasini ber. mit der Thorpe- und Rückerschen Formel)

[1]) Annalen **223**, 87.

[2]) Da N_2O_4 in $2NO_2$ dissociiert, so ist 171·2 die kritische Temperatur eines Gemenges von N_2O_4 und NO_2. Die von uns gegebene Temperatur ruht auf der Behauptung, dass keine Dissociation stattfindet.

Substanzen	Formel	Kritische Temperaturen	
		berechnet von *R.* u. *S.*	beobachtet
10. *n*-Oktan	C_8H_{18}	304·0	
11. Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	282·1	278—292 (verschiedene (Beobachter) 283·2 (Young)
12. Jodäthyl	C_2H_5J	286·1	281 (ber. Guldberg)
13. Merkaptan	C_2H_5SH	206·9	
14. Äthyläther	$(C_2H_5)_2O$	191·8	194·5 (Ramsay u. Young)
15. Chloral	CCl_3CHO	272·4	
16. Paraldehyd	$C_6H_{12}O_3$	310·5	
17. Methylformiat	$HCOOCH_3$	214·1	214 (Young) 212 (Nadejdine) 250 (de Heen)
18. Chlorameisensaures Äthyl	$ClCOOC_2H_5$	290·8	
19. Essigsaures Äthyl	$CH_3COOC_2H_5$	250·5	251·0 (Young)
20. Acetessigsaures Äthyl	$CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5$	395·0	
21. Acetylchlorid	CH_3COCl	235·0	
22. Essigsäureanhydrid	$(CH_3CO)_2O$	335·9	
23. Sulfocyansaures Äthyl	C_2H_5SCN	381·1	
24. Äthylsenföl	C_2H_5NCS	356·7	
25. Allylsenföl	C_3H_5NCS	359·3	
26. Benzol	C_6H_6	288·0	288·5 (Young)
27. Chlorbenzol	C_6H_5Cl	359·7	360 (Young)
28. Benzaldehyd	C_6H_5CHO	414·2	
29. Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	442·4	
30. Anilin	$C_6H_5NH_2$	404·9	
31. Benzonitril	C_6H_5CN	336·6	
32. Guajakol	$C_6H_4(OH)(OCH_3)$	426·8	
33. Pyridin	C_5H_5N	344·2	
34. Piperidin	$C_5H_{10}NH$	331·4	
35. Chinolin	C_9H_7N	466·1	
36. Methylpropylketon	$CH_3.CO.C_3H_7$	296·6	

Wir haben noch vieles in dieser Abhandlung, welche schon eine beträchtliche Länge erhalten hat, unerörtert lassen müssen; und es sind manche interessante Fragen, die noch zu beantworten sind. Wir haben es aber für zweckmässiger gehalten, etwas, wenn auch nur unvollständiges über unsere Arbeit zu veröffentlichen, als dieselbe ganz zu vervollständigen, ehe wir sie an das Licht brachten. Es sei uns erlaubt die Hoffnung auszusprechen, dass diese Abhandlung in die Hände der Chemiker ein neues Hilfsmittel liefern wird, um auf die Beziehungen zwischen den von ihnen untersuchten Substanzen etwas Licht zu werfen.

University College London, 20. Juli 1893.

Optisches Drehvermögen und elektrolytische Dissociation.

Von

Hugo Hädrich.

Die Bestrebungen der verschiedensten Forscher, aus den Zahlenwerten für das Drehvermögen organischer Körper im polarisierten Licht Beziehungen allgemeiner Natur aufzufinden, haben durch die Arbeiten von Oudemans, Landolt und anderen dazu geführt, dass das Drehvermögen der Salze durch weitgehende Gesetzmässigkeiten bestimmt ist. Oudemans fand nämlich, dass in wässriger Lösung das molekulare Drehvermögen von Salzen aktiver Säuren mit inaktiven Basen und aktiver Basen mit inaktiven Säuren nahezu gleich gross ist, und Landolt konnte dieses Ergebnis auf Grund seiner Messungen an den weinsauren Salzen vollständig bestätigen. Auch die Zahlenwerte, welche Hoppe-Seyler für das Drehvermögen der cholalsauren Salze, Hartmann für das der kampfersauren und Schneider für das der äpfelsauren Salze angaben, lassen sich als Stütze des Oudemansschen Gesetzes benützen. In einem starken Widerspruch zu diesen Gesetzmässigkeiten stehen die umfangreichen Arbeiten von Ph. A. Guye, welche diesen Forscher veranlassten, die Behauptung aufzustellen, dass der Zahlenwert für das Drehvermögen optisch aktiver Körper von der Grösse oder dem Molekulargewicht der an eine aktive Substanz gebundenen Gruppen abhängig ist. So zeigte Guye, dass das Drehvermögen einer Weinsäure, in die man eine Methylgruppe eingeführt hat, sehr verschieden von dem ist, welches eine Weinsäure zeigt, in der man ein Wasserstoffatom durch eine Butylgruppe ersetzt hat. Landolt hat nun bewiesen, dass es für das Drehvermögen der weinsauren Salze gleichgültig ist, ob an Stelle des Wasserstoffs Lithium oder Baryum als Metall eintritt, trotzdem die Molekulargewichtsdifferenz zwischen diesen letzten beiden Gruppen weit grösser ist als zwischen den von Guye eingeführten Gruppen CH_4 und C_5H_{12}.

Auf Veranlassung meines hochgeschätzten Lehrers, des Herrn Prof. W. Ostwald, wurde es nun von mir unternommen, von neuem über das

von Oudemans aufgestellte Gesetz, Messungen zu machen und für dasselbe, sowie für die davon abweichenden Arbeiten von Guye eine Erklärung beizubringen.

Die Untersuchungen wurden in der ersten Zeit mit einem Wildschen Polaristrobometer durchgeführt. Da jedoch bei einem Laurentschen Halbschattenapparat die einzelnen Ablesungen genauer übereinstimmten, wurde die Arbeit mit einem solchen weitergeführt und die mit dem Wildschen Polaristrobometer schon angestellten Messungen mit dem Laurentschen Apparat wiederholt. Es ist zu erwähnen, dass die Mittelwerte der einzelnen Ablesungen mit beiden Apparaten fast vollständig übereinstimmende Resultate ergaben. Die Röhrenlänge des Halbschattenapparates betrug 235 mm, die Kreisscheibe desselben mit dem Analysator war in halbe Grade geteilt und ermöglichte durch einen Nonius die Ablesung einzelner Minuten. Die Differenzen der einzelnen Ablesungen mit dem aus 15 bis 20 Einstellungen berechneten Mittelwerte betrugen selten mehr als zwei Minuten, nur wenn die Lösungen gefärbt waren oder das Auge durch viele Messungen angestrengt war, verschlechterten sich die Resultate und machten vermehrte oder anderzeitige Ablesungen notwendig. Da nach den Untersuchungen Landolts das Drehvermögen der meisten Substanzen durch die Wärme ganz erheblich beeinflusst wird, wurde zur Regulierung der Temperatur um die Polarisationsröhre ein kleiner Liebigscher Kühler befestigt, durch welchen vorgewärmtes Wasser aus einem nebenstehenden Topfe floss. Das Wasser liess sich in diesem ca. 12 l grossen Gefäss bequem durch eine kleine Flamme und einen einfachen Rührer innerhalb eines Zehntel Grades regulieren, und es wurden alle Messungen auf diese Weise bei einer Temperatur von 25° vorgenommen. Als Lichtquelle wurde ein gewöhnlicher Natriumbrenner benutzt, und es bewährte sich dabei an Stelle des Löffels aus Platindrähten, da aus einem solchen die Natriumsalzperle sehr leicht herausfällt, ein Löffel aus Asbestfasern oder aus Platinblech. Zur Erzeugung des homogenen gelben Natriumlichtes wurde nicht Kochsalz, sondern Steinsalz angewendet, da dieses langsam und ohne Spritzen verdampft. Bei etwas gefärbten Lösungen diente nach dem Vorschlag von E. Fleischl von Marxow Bromnatrium zur Erzeugung des Natriumlichtes, welches eine intensive, aber nur kurze Zeit anhaltende Beleuchtung erzeugt. Die Bestimmung des Nullpunktes am Polarisationsapparat wurde täglich wiederholt, derselbe hat sich während mehrerer Monate absolut nicht geändert. Die Polarisationsröhre wurde vor dem Auffüllen zweimal mit der zu untersuchenden Flüssigkeit ausgespült. Bei übersättigten oder sich an der Luft zersetzenden Lösungen

wurde die Röhre vor dem Gebrauch mit Alkohol und Äther getrocknet. Ein Druck auf die planparallelen Verschlussplatten der Polarisationsröhre, der leicht Doppelbrechung und Cirkularpolarisation erzeugen kann, wurde stets durch ein leichtes Anschrauben sorgfältig vermieden.

Nach der Dissociationstheorie von Svante Arrhenius sind in wässrigen Lösungen von Elektrolyten die Moleküle mehr oder weniger in ihre Ionen zerfallen. Daher werden sich die Eigenschaften einer wässrigen Lösung aus drei Komponenten zusammensetzen, nämlich den Eigenschaften der nicht dissociierten Moleküle, denen der positiven Ionen und denen der negativen Ionen. Bei unendlicher Verdünnung sind die Elektrolyte vollständig in ihre Ionen zerfallen; bei den Salzen wird dieser Zustand praktisch schon weit eher erreicht. Die Eigenschaften solcher fast vollständig dissociierten Lösungen setzen sich nur noch aus denen der positiven und negativen Ionen zusammen. Eine Ausnahme bilden diejenigen Salze, welche sich durch Hydrolyse spalten. Wenn nun eine Eigenschaft einer solchen fast vollständig dissociierten Lösung nur von dem einen Ion abhängig ist, so muss jede verdünnte Salzlösung, welche die gleiche Menge desselben Ions gelöst enthält, die übereinstimmende Eigenschaft besitzen. Es folgt daraus, dass Salzlösungen, welche eine äquivalente Menge verschiedener Salze, die jedoch alle ein gleiches aktives, d. h. Drehvermögen verursachendes Ion und ein beliebiges inaktives Ion bei der Dissociation besitzen, gelöst enthalten, das gleiche Drehvermögen haben müssen. Vorstehende Folgerungen der Dissociationstheorie sind die Erklärung des Gesetzes von Oudemans, dass das molekulare Drehvermögen der Salze in etwas verdünnterer Lösung von der Beschaffenheit des nicht aktiven Teiles unabhängig ist. Oudemans selbst hat gefunden, dass dies Gesetz sich nur bei Salzen starker Säuren und starker Basen bestätigt. Andere Salze spalten sich eben zu leicht durch Hydrolyse. Wieweit sich nun dies Gesetz erweitern lässt, wird sich weiter unten zeigen. Im nachfolgenden sollen die Werte der Messungen, welche an einigen Alkaloïdsalzen ausgeführt wurden, angegeben werden.

Sämtliche zur Untersuchung gelangten Salzlösungen wurden nicht aus den krystallisierten Körpern hergestellt, sondern in der Weise bereitet, dass eine abgewogene Menge eines Alkaloïdes mit der zur Bildung des Salzes erforderlichen Quantität Säure von bekanntem Gehalt versetzt und dieses Gemisch dann nach der Lösung mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt wurde. Der Gehalt der Säuren war durch Titration mit Natronlauge und ausserdem soweit angängig gewichtsanalytisch bestimmt worden. Untersucht wurden die Salze, welche der

Chlorwasserstoff, die Salpetersäure, Schwefelsäure und Mandelsäure mit Morphin, Chinin, Conchinin, Cinchonidin, Brucin und Strychnin bilden, ausserdem noch Morphintrichloracetat. Die Untersuchung von den Trichloracetaten der anderen Alkaloïde musste unterbleiben, da sich diese Alkaloïde in der zur Salzbildung notwendigen Menge Trichloressigsäure in der Kälte nicht lösten, die Trichloressigsäure sich aber beim Erhitzen in Chloroform und Kohlensäure zersetzt. Die Löslichkeit der betreffenden Salze war massgebend für die Konzentration der zu untersuchenden Lösungen, doch wurden nie konzentriertere als $^1/_{10}$ Normallösungen hergestellt, da sonst gemäss der Dissociationstheorie keine einigermassen übereinstimmenden Resultate zu erwarten waren. In den nachfolgenden Tabellen wird immer das in Grammen ausgedrückte Äquivalentgewicht des zu untersuchenden Körpers in dem angegebenen Volum Wasser gelöst sein und stets der Ablenkungswinkel auf eine Länge der angewandten Flüssigkeitssäule von 235 mm bezogen sein. Ausserdem soll bedeuten:

α der für Natriumlicht beobachtete Ablenkungswinkel,

v das Volumen Wasser in Litern ausgedrückt, in dem ein Grammäquivalent des zu untersuchenden Körpers gelöst ist,

$[M] = \frac{M}{100} \cdot \frac{\alpha . v}{l . p}$ das molekulare Drehvermögen des betreffenden Körpers, wobei M das Äquivalentgewicht, l die Länge der Polarisationsröhre in Dezimetern und p das Äquivalentgewicht, in Grammen ausgedrückt, bedeutet.

Morphinchlorhydrat $C_{17}H_{19}NO_3HCl$.			Morphinnitrat $C_{17}H_{19}NO_3HNO_3$.		
v	α	$[M]$	v	α	$[M]$
10	— 8°27′	— 359°	10	— 8°30′	— 361°
20	— 4 17	— 364	20	— 4 17	— 364
30	— 2 52	— 365	30	— 2 52	— 365
40	— 2 11	— 371	40	— 2 10	— 368
60	— 1 27	— 370	60	— 1 27	— 370
80	— 1 06	— 374	80	— 1 05	— 369

Morphinsulfat $2C_{17}H_{19}NO_3.H_2SO_4$.			Morphintrichloracetat $C_{17}H_{19}NO_3CCl_3COOH$.		
10	— 8°24′	— 357°	10	— 8°24′	— 357°
20	— 4 17	— 364	20	— 4 16	— 363
30	— 2 52	— 365	30	— 2 51	— 363
40	— 2 10	— 368	40	— 2 10	— 368
60	— 1 26	— 365	60	— 1 27	— 370
80	— 1 06	— 374	80	— 1 06	— 374

Morphinamygdalat $C_{17}H_{19}NO_3C_6H_5CH(OH)COOH$.

v	α	$[M]$
10	— 8°23′	— 356°
20	— 4 14	— 360
30	— 2 50	— 361
40	— 2 09	— 365
60	— 1 26	— 365
80	— 1 05	— 369

Das Morphin löste sich leicht, wenn es fein gepulvert war, meist schon in der Kälte in den Säuren, so dass sich bei der Herstellung der Morphinsalze in Lösung keine Schwierigkeiten boten.

Die vorstehenden Werte für das Drehvermögen der Morphinsalze lassen erkennen, dass in den konzentrierteren Lösungen die Werte für die verschiedenen Salze noch ziemlich auseinandergehen. In den $^1/_{10}$-Normallösungen zum Beispiel sind die Salze noch nicht vollständig dissociiert und der Einfluss der nicht dissociierten Salzmolekeln ist daher noch erkennbar und verursacht die Differenz in dem Drehvermögen der einzelnen Salze. Dies ist nach den oben erwähnten Arbeiten von Guye nicht anders zu erwarten, denn die an Morphin hängende Trichloressigsäure mit einem Molekulargewicht von 163·5 wird auf das Drehvermögen einen grösseren Einfluss ausüben, als die daran hängende Salzsäure mit ihrem Molekulargewicht von 36·5. Dieser Einfluss der anhängenden Gruppen, in diesem Falle der Säuren, kann natürlich nur so lange bemerkt werden, als noch eine messbare Menge nichtdissociierter Moleküle vorhanden ist. Hat sich alles in Ionen verwandelt, so verschwindet der Einfluss einer jeden Säure und die Lösungen drehen vollständig gleich. Bei Elektrolyten also, die dissociiert sind, können die Behauptungen von Guye, dass das Drehvermögen optisch aktiver Körper von der Grösse der an eine aktive Substanz gebundenen Gruppen abhängig ist, nur unvollständig oder überhaupt nicht mehr zutreffen. Dies dürfte wohl zur Aufklärung des Widerspruches zwischen den Arbeiten von Guye und dem Gesetz von Oudemans genügen. Um wieder auf die obigen Werte für das molekulare Drehvermögen der Morphinsalze zu kommen, ist zu erwähnen, dass die vollständige Dissociation erst bei den $^1/_{40}$-Normallösungen erreicht zu sein scheint, wenigstens verändert sich von da an der Wert für das Drehvermögen mit zunehmender Verdünnung nicht mehr, abgesehen von kleinen Schwankungen nach beiden Seiten innerhalb der Fehlergrenzen. Von dieser Verdünnung an ist das molekulare Drehvermögen der verschiedenen Morphinsalze gemäss dem Oudemansschen Gesetz auch vollständig übereinstimmend. Aus dem stetigen Anwachsen des Wertes für das molekulare Drehvermögen der Morphinsalze bei zu-

nehmender Verdünnung geht hervor, dass das Ion $C_{17}H_{19}NO_3H$ stärker dreht als die nicht dissociierte Molekel eines beliebigen Morphinsalzes.

Ähnliches oder dasselbe wird in den folgenden Tabellen immer aufs neue bestätigt, und daher wird in Zukunft auf diese Thatsachen nur kurz hingewiesen werden.

Chininnitrat $C_{20}H_{24}N_2O_2HNO_3$.

v	α	$[M]$
20	— 6° 25′	— 546°
30	— 4 22	— 557
40	— 3 21	— 570
60	— 2 18	— 587
80	— 1 43	— 584
120	— 1 09	— 587

Chininchlorhydrat $C_{20}H_{24}N_2O_2HCl$.

v	α	$[M]$
20	— 6° 25′	— 546°
30	— 4 22	— 557
40	— 3 21	— 570
60	— 2 18	— 587
80	— 1 43	— 584°
120	— 1 09	— 587

Chininamygdalat $C_{20}H_{24}N_2O_2C_6H_5CH(OH)COOH$.

v	α	$[M]$
30	— 4° 21′	— 555°
40	— 3 21	— 570
60	— 2 18	— 587
80	— 1 43	— 584
120	— 1 09	— 587

Das Chinin löste sich, fein gebeutelt, nur nach längerem Erhitzen in den benutzten Säuren, und es musste dabei sorgfältig das Zusammenballen der kleinen Teilchen durch häufiges Umschütteln vermieden werden, da sonst die Lösung nur sehr schwierig oder überhaupt nicht vor sich ging. $^1/_{10}$-Normallösungen konnten nicht untersucht werden, da die Salze beim Erkalten sofort wieder auskrystallisierten. Auch am Chininmonosulfat konnten infolge seiner geringen Löslichkeit in Wasser keine Untersuchungen vorgenommen werden.

Das freie Ion $C_{20}H_{24}N_2O_2H$ muss bei den Chininsalzen ein weitaus grösseres Drehvermögen besitzen, als die verschiedenen nicht dissociierten Salzmolekeln, da mit steigender Verdünnung bei den einzelnen Salzen das Drehvermögen stark zunimmt. Die annähernd vollständige Dissociation tritt bei den Chininsalzen scheinbar bei $^1/_{60}$-Normallösung ein.

Conchininsulfat $2C_{20}H_{24}N_2O_2.H_2SO_4$.

20	+ 8° 15′	+ 702°
30	5 34	710
40	4 13	717
60	2 49	719
80	2 08	726
120	1 25	723
160	1 04	726

Conchininnitrat $C_{20}H_{24}N_2O_2HNO_3$.

20	+ 8° 16′	+ 703°
30	5 34	710
40	4 13	717
60	2 50	723
80	2 08	726
120	1 25	723
160	1 04	726

Conchininchlorhydrat $C_{20}H_{24}N_2O_2HCl$.			Conchininamygdalat $C_{20}H_{24}N_2O_2C_6H_5CH(OH)COOH$.		
v	α	$[M]$	v	α	$[M]$
20	+ 8° 16′	+ 703°	20	+ 8° 13′	+ 699°
30	5 35	712	30	5 33	708
40	4 13	717	40	4 12	714
60	2 49	719	60	2 48	714
80	2 08	726	80	2 08	726
120	1 25	723	120	1 25	723
160	1 04	726	160	1 04	726

Die Herstellung der Conchininsalzlösungen ging beim Erhitzen leicht vor sich, jedoch liessen sich $^1/_{10}$-Normallösungen wegen zu geringer Löslichkeit nicht untersuchen. $^1/_{20}$-normal Conchininsulfat wurde in übersättigter Lösung gemessen, und es liess sich dies bei einigermassen schnellem Arbeiten sehr gut ausführen.

Auch hier besitzt das freie Ion $C_{20}H_{24}N_2O_2H$ ein stärkeres Drehvermögen als die nicht dissociierten Salzmolekeln. Interessant ist, dass die isomeren Ionen von Chinin und Conchinin ein so vollständig verschiedenes Drehvermögen besitzen. Der vollständige Zerfall in freie Ionen ist bei den Conchininsalzen bei $^1/_{80}$-Normallösung eingetreten.

Cinchonidinsulfat $2C_{19}H_{22}N_2O.H_2SO_4$.			Cinchonidinnitrat $C_{19}H_{22}N_2OHNO_3$.		
20	— 4° 30′	— 382°	20	— 4° 28′	— 380°
30	— 3 04	— 391	30	— 3 03	— 389
40	— 2 21	— 400	40	— 2 21	— 400
60	— 1 35	— 404	60	— 1 35	— 404
80	— 1 11	— 402	80	— 1 11	— 402

Cinchonidinchlorhydrat $C_{19}H_{22}N_2OHCl$.			Cinchonidinamygdalat $C_{19}H_{22}N_2OC_6H_5CH(OH)COOH$.		
10	— 8° 22′	— 356°	20	— 4° 27′	— 378°
20	— 4 29	— 381	30	— 3 03	— 389
30	— 3 03	— 389	40	— 2 21	— 400
40	— 2 21	— 400	60	— 1 35	— 404
60	— 1 35	— 404	80	— 1 11	— 402
80	— 1 11	— 402			

Die Lösung von Cinchonidin in den betreffenden Säuren ging beim Erhitzen leicht vor sich, jedoch konnten $^1/_{10}$-Normallösungen mit Ausnahme der des Cinchonidinchlorhydrates nicht gemessen werden, da die Salze beim Abkühlen der heissen Lösungen zu schnell wieder auskrystallisierten. $^1/_{20}$-Cinchonidinsulfat wurden in übersättigter Lösung gemessen.

Beachtenswert ist bei den Cinchonidinsalzen der grosse Einfluss der nicht dissociierten Salzmolekeln auf das Drehvermögen der $^1/_{10}$-normal

Cinchonidinchlorhydratlösung. Die vollständige Dissociation beginnt bei $^1/_{40}$-Normallösung.

Brucinnitrat $C_{23}H_{26}N_2O_4HNO_3$.			Brucinchlorhydrat $C_{23}H_{26}N_2O_4HCl$.		
v	α	$[M]$	v	α	$[M]$
10	— 3°41′	— 156°	10	— 3°41′	— 156°
20	— 1 40	— 141	20	— 1 40	— 141
30	— 1 05	— 138	30	— 1 05	— 138
40	— 0 48	— 136	40	— 0 48	— 136

Die Herstellung der Lösungen des Nitrates und Chlorhydrates war in der Wärme sehr leicht. Das Sulfat krystallisierte beim Abkühlen sofort wieder aus und konnte daher selbst in $^1/_{30}$-Normallösung nicht untersucht werden. $^1/_{10}$-normal Brucinnitrat wurde in übersättigter Lösung gemessen.

Bei den Brucinsalzen tritt uns der Fall entgegen, dass das freie Ion $C_{23}H_{26}N_2O_4H$ ein geringeres Drehvermögen hat, als die nicht dissociierte Salzmolekel. Ob der Beginn der vollständigen Dissociation schon eingetreten ist, kann man aus den Zahlen nicht entscheiden.

Strychninsulfat $2C_{21}H_{22}N_2O_2.H_2SO_4$.			Strychninnitrat $C_{21}H_{22}N_2O_2HNO_3$.		
20	— 1°20′	— 113°	20	— 1°21′	— 114°
30	— 0 54	— 114	30	— 0 54	— 114
40	— 0 40	— 113	40	— 0 40	— 113

Strychninchlorhydrat $C_{21}H_{22}N_2O_2HCl$.			Strychninamygdalat $C_{21}H_{22}N_2O_2C_6H_5CH(OH)COOH$.		
20	— 1°20′	— 113°	20	— 1°20′	— 113°
30	— 0 54	— 114°	30	— 0 54	— 114
40	— 0 40	— 113	40	— 0 40	— 113

Das Strychnin musste vor dem Auflösen fein gepulvert und gebeutelt werden, trotzdem diese Arbeit infolge des äusserst bittern Geschmackes des in der Luft herumfliegenden Strychninstaubes sehr unangenehm war, da sonst die eben zur Salzbildung notwendige Säuremenge das Strychnin nicht löste. Das feinverteilte Strychnin hingegen löste sich beim Erwärmen in allen Säuren sehr leicht.

Die Strychninsalze scheinen schon in $^1/_{20}$-Normallösung vollständig dissociiert zu sein.

Die vorstehenden Messungen stimmen in bemerkenswerter Weise mit dem Oudemansschen Gesetz — das molekulare Drehvermögen der Salze ist in etwas verdünnterer Lösung unabhängig von der Beschaffenheit des nicht aktiven Teiles — überein und zeigen zugleich, dass die Erklärung des Gesetzes durch die Dissociationstheorie mit keiner That-

sache im Widerspruch steht. Ja wir werden sogar weiter unten sehen, dass die Dissociationstheorie, wie man ja auch von einer guten Hypothese erwarten muss, bei der Erklärung des Drehvermögens eine grosse Menge von bisher unerklärlichen und scheinbar in keinem Zusammenhang stehenden Thatsachen zusammenfasst und in einfacher Weise anschaulich zu machen weiss.

Nach der Dissociationstheorie nun müssten starke, d. h. in einigermassen verdünnten Lösungen schon beinahe vollständig dissociierte Säuren oder Basen das gleiche molekulare Drehvermögen besitzen, wie die dazu gehörigen Salze, da sie ja das eine das Drehvermögen verursachende Ion gleich haben. Es soll nun im nachfolgenden über Versuche und Messungen nach dieser Richtung hin berichtet werden.

Starke optisch aktive Säuren, welche sich in Wasser lösen, konnten nur sehr wenige ermittelt werden. Am meisten entsprach den Bedingungen die Amylschwefelsäure. Nach Pedler[1]) wurde also aktiver Amylalkohol mit Schwefelsäure behandelt, das Baryumsalz der entstehenden Amylschwefelsäure hergestellt und die beiden sich bildenden Baryumsalze, von denen das aktive nur ein wenig löslicher ist als das inaktive, durch fortgesetzte fraktionierte Krystallisation geschieden. Trotzdem nun eine ziemlich bedeutende Quantität, 5 kg Amylalkohol, in Arbeit genommen worden war, gelang es doch nicht die zu weiteren Untersuchungen notwendige Menge eines einigermassen stark drehenden amylschwefelsauren Baryums zu erhalten. Da die Herstellung dieses Präparates sehr zeitraubend ist, wie schon Ley[2]) berichtet, wurde von einem erneuten Versuche mit grösseren Quantitäten abgesehen. Es wurde nun versucht, Chinin zu sulfonieren, um die von Schützenberger gefundene Chininsulfonsäure herzustellen, und es gelang auch durch Alkohol und Äther dieselbe in kleinen weissen Nadeln als Baryumsalz auszufällen. Messungen mit der freien Säure konnten jedoch nicht vorgenommen werden, da dieselbe in Wasser zu wenig löslich war.

Eine Strychnindisulfonsäure, welche nach den Angaben von Stöhr[3]) dargestellt wurde, ergab gleichfalls keine Resultate, da sie selbst in gesättigter Lösung nur ein Drehvermögen von 1—2 Minuten zeigte, und auch dieses konnten noch sehr leicht Ablesungsfehler sein. Dies geringe Drehvermögen erklärt sich nach Guye vielleicht dadurch, dass die dem an und für sich nicht stark drehenden Strychninmolekül anhaftenden Sulfonsäurerester das Drehvermögen bis fast auf null herabdrücken. Es

[1]) Wied. Ann. **147**, 243.
[2]) Berl. Ber. **6**, 1362. [3]) Berl. Ber. **18**, 3430.

ist auch möglich, dass infolge der Hitze, welche sich beim Sulfonieren entwickelt, intramolekulare Umlagerungen stattgefunden haben, durch welche das Drehvermögen durch Bildung rechter und linker Modifikation gänzlich beseitigt worden ist. Nachdem so die Versuche mit starken Säuren resultatlos verlaufen waren, wurde die Herstellung starker Basen unternommen, und es boten dabei die Derivate von Alkaloïden geeignetes Versuchsmaterial. Aus den Jodmethylaten der Alkaloïde lassen sich mit überschüssigem, frischgefälltem Silberoxyd oder aus ihren Methylsulfaten mit Barytwasser nach den betreffenden Originalabhandlungen Ammoniumbasen herstellen, von denen einige von den Autoren als starke Basen bezeichnet werden. Es wurde zuerst nach Brookmann und Polstorff[1]) Methylmorphinhydroxyd dargestellt. Fein gepulvertes Morphin wurde mit Alkohol und der zur Darstellung von Morphinjodmethylat notwendigen Menge Jodmethyl in eine Glasröhre eingeschmolzen und in einem Wasserbad mehrere Stunden lang auf 100° erhitzt. Die Umsetzung ging leicht, teilweise schon in der Kälte vor sich; krystallisierte man nun das gebildete Morphinjodmethylat einige Male aus Wasser um, so erhielt man ein weisses, in prismatischen Nadeln krystallisierendes Produkt. Das zwischen Filterpapier an der Luft getrocknete Morphinjodmethylat wurde durch Jodbestimmungen auf seinen Wassergehalt geprüft. Durch Titration mit Silber, wobei Eisenalaun und Rhodanammoniumlösung als Indikator dienten, ergab sich ein Molekulargewicht von 445·5, durch gewichtsanalytische Bestimmung ein solches von 445.1. Also enthielt das lufttrockene Jodmethylmorphin 1 Molekül Wasser. Die zu untersuchenden Salze wurden aus dem Jodmethylat durch Umsetzungen entsprechend den nachfolgenden Reaktionsgleichungen als Lösungen gewonnen.

$$Mo.CH_3J + AgNO_3 = AgJ + Mo.CH_3NO_3$$
$$2\,Mo.CH_3J + Ag_2SO_4 = 2\,AgJ + (Mo.CH_3)_2SO_4$$
$$(Mo.CH_3)_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2\,Mo.CH_3Cl$$
$$(Mo.CH_3)_2SO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4 + 2\,Mo.CH_3OH$$

Das Drehvermögen dieser Salze findet man im nachfolgenden verzeichnet.

Morphinmethyljodid $C_{17}H_{19}NO_3CH_3J$.			Morphinmethylchlorid $C_{17}H_{19}NO_3CH_3Cl$.		
v	α	$[M]$	α	α	$[M]$
10	− 7°30′	− 319°	10	− 7°31′	− 319°
20	− 3 32	− 300	20	− 3 32	− 300
30	− 2 19	− 295	30	− 2 20	− 297
40	− 1 39	− 280	40	− 1 40	− 283
60	− 1 06	− 280	60	− 1 06	− 280

[1]) Berl. Ber. **13**, 96.

Morphinmethylnitrat $C_{17}H_{19}NO_3CH_3NO_3$.			Morphinmethylsulfat $(C_{17}H_{19}NO_3CH_3)_2SO_4$.		
v	α	$[M]$	v	α	$[M[$
10	— 7°31′	— 319°	20	— 3°33′	— 302°
20	— 3 32	— 300	30	— 2 21	— 300
30	— 2 20	— 297	40	— 1 40	— 283
40	— 1 40	— 283	60	— 1 06	— 280
60	— 1 06	— 280			

Morphinmethylhydroxyd $C_{17}H_{19}NO_3CH_3OH$.

v	α	$[M]$
20	— 1°00′	— 85°
30	— 0 40	— 85
40	— 0 30	— 85

Man erkennt aus den vorstehenden Zahlen, dass das molekulare Drehvermögen der Morphinmethylsalze wiederum unabhängig von der anhaftenden Säure ist und so ein neuer Beleg für die Richtigkeit des Oudemansschen Gesetzes gegeben ist. Bemerkenswert ist, dass das Ion $C_{17}H_{19}NO_3CH_3$ ein geringeres Drehvermögen hat als die nicht dissociierte Salzmolekel im Gegensatz zu dem Ion $C_{17}H_{19}NO_3H$. Nach den oben angestellten Überlegungen sollte das Morphinmethylhydroxyd mit den zugehörigen Salzen das gleiche molekulare Drehvermögen besitzen. Dies ist nun nicht der Fall. Sollte also doch die Erklärung des Oudemansschen Gesetzes durch die Dissociationstheorie hinfällig sein? Ein falscher Schluss, wie sich aus nachfolgendem ergeben wird.

Die Morphinmethylhydroxydlösung wurde in verschiedenen Zeitabschnitten nach ihrer Herstellung untersucht, und es stellte sich dabei heraus, dass das Drehvermögen der Lösung sich veränderte. Je länger die Lösung stand, um so geringer wurde ihr Drehvermögen. Die oben angeführten Werte für das Drehvermögen des Morphinmethylhydroxydes sind die zuletzt einige Tage nach Herstellung der Lösung beobachteten. Leider konnte die Lösung der Ammoniumbase nicht sofort nach ihrer Anfertigung gemessen werden, da sich der schwefelsaure Baryt vollständig absetzen musste, ehe die Lösung im Polarisationsapparat untersucht werden konnte. Abfiltriert aber konnte der schwefelsaure Baryt nicht werden, da sich die Lösung an der Luft sehr schnell veränderte, wie man an der zunehmenden Gelbfärbung erkennen konnte. Trotzdem also einige Stunden mit der Untersuchung gewartet werden musste, ergab doch die erste Messung in $^1/_{20}$-Normallösung ein molekulares Drehvermögen von 129°, nach mehreren Tagen wurde, wie schon oben erwähnt, ein molekulares Drehvermögen von 85° beobachtet. Es ist zu erwarten,

dass das Morphinmethylhydroxyd ein noch grösseres Drehvermögen zeigen würde, wenn es sofort nach seiner Herstellung untersucht werden könnte. Mit den zugehörigen Salzen aber wird die Ammoniumbase nie, selbst in eben hergestellten Lösungen, das gleiche Drehvermögen besitzen, weil sie viel zu wenig dissociiert ist, wie aus den dazu gemachten Leitfähigkeitsbestimmungen hervorging. Der in der Lösung suspendierte schwefelsaure Baryt war bei der Leitfähigkeitsbestimmung kaum hinderlich, und es konnte daher die $^1/_{20}$-Normallösung sofort nach der Herstellung gemessen werden. Die Lösung ergab eine sich allerdings sehr schnell verändernde molekulare Leitfähigkeit von ca. 5, während die starken, vollständig dissociierten Basen, wie Kalium- und Natriumhydroxyd, eine solche von rund 180—200 besitzen. Daraus aber geht hervor, dass die Ammoniumbase entweder schon sehr verändert war, was kaum anzunehmen ist, oder dass sie sehr schwach, d. h. sehr wenig dissociiert ist. In beiden Fällen aber kann sie natürlich mit den zugehörigen fast vollständig dissociierten Salzen nicht das gleiche molekulare Drehvermögen besitzen. Wir haben nun in den Arbeiten von H. Decker[1]) „Über die Einwirkung von Alkalien auf Jodalkylate des Pyridins und ähnlicher Basen" schon Beobachtungen darüber, dass sich Methylhydroxyde unter der Einwirkung von Alkalien oxydieren und durch intramolekulare Umlagerung zu Ketonen umwandeln. Nehmen wir nun bei dem Morphinmethylhydroxyd ähnliche Vorgänge an, so ist das anomale Drehvermögen desselben erklärt. Das gesamte Ketonmolekül, welches sich nicht mehr in Ionen spaltet, verursacht jetzt die Drehung, und die verschiedenen Werte des Drehvermögens, welche zu verschiedenen Zeiten beobachtet wurden, erklären sich dadurch, dass zuerst noch Moleküle der Ammoniumbase vorhanden sind, welche sich erst nach und nach oxydieren.

Ein zweiter Versuch eine starke aktive Ammoniumbase herzustellen, wurde mit Strychninmethylhydroxyd gemacht. Nach den Angaben von Stahlschmidt[2]) wurde fein gepulvertes Strychnin mit Alkohol und Jodmethyl in einem Einschmelzrohr mehrere Stunden bei der Temperatur des siedenden Wassers erhitzt, und es entstand auf diese Weise Strychninjodmethylat. Ein Überschuss von Jodmethyl musste vermieden werden, da sich sonst leicht sehr schwer lösliche dunkelbraune Jodadditionsprodukte des Jodmethylates bildeten. Nach mehrfachem Umkrystallisieren in Wasser wurde das Strychninjodmethylat in glänzendweissen Blättchen erhalten, welche zwischen Filterpapier an der Luft getrocknet, durch Titration und gewichtsanalytische Bestimmung ein Molekularge-

[1]) Journ. f. pr. Chem. **45**, 161; **47**, 28. [2]) Journ. 1859, 395.

wicht von 512 aufwiesen, also 2 Moleküle Krystallwasser besassen. Aus diesem Strychninjodmethylat wurden in nachfolgender Weise die zu untersuchenden Salze durch Umsetzungen sofort in Lösung gewonnen.

$$Str.CH_3J + AgNO_3 = AgJ + Str.CH_3NO_3$$
$$2\,(Str.CH_3J) + Ag_2SO_4 = 2\,AgJ + (Str.CH_3)_2SO_4$$
$$(Str.CH_3)_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2\,Str.CH_3Cl$$
$$(Str.CH_3)_2SO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4 + 2\,Str.CH_3OH$$

Die Messungen der Strychninsalze ergaben sämtlich in $^1/_{10}$-Normallösung einen Ablenkungswinkel von $-0{\cdot}10^{0\prime}$ und daher ein molekulares Drehvermögen von -7^0. Die Salze waren alle stark übersättigt, besonders das Nitrat, und mussten schnell untersucht werden, wenn ein Auskrystallisieren vermieden werden sollte. Das Strychninmethylhydroxyd konnte überhaupt nicht gemessen werden, da es innerhalb weniger Minuten eine ganz dunkelviolette Färbung annahm, welche jede Untersuchung im Polarisationsapparat selbst bei Anwendung sehr kurzer Röhren unmöglich machte. Die Salze zeigen auch bei dem methylierten Strychnin wieder übereinstimmendes Drehvermögen, und bei der freien Ammoniumbase muss man annehmen, dass eine Umwandlung derart, wie sie oben bei dem Morphinmethylhydroxyd wahrscheinlich war, vor sich geht, nur mit dem Unterschied, dass hier die Reaktion bedeutend schneller verläuft.

Zum Schluss wurden noch Messungen mit dem Brucinmethylhydroxyd und dessen Salzen angestellt, die das erwartete Resultat lieferten. Brucinjodmethylat wurde nach den Angaben von Stahlschmidt[1]) hergestellt. Brucin wurde mit Alkohol und Jodmethyl mehrere Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Auch hier musste, wie bei Strychninjodmethylat, ein Überschuss von Jodmethyl vermieden werden, da sich sonst braune Jodadditionsprodukte bildeten. Das gebildete Brucinjodmethylat wurde mehrfach in Wasser umkrystallisiert und die kleinen weissen Krystalle zwischen Filterpapier an der Luft getrocknet. Die Titration und die gewichtsanalytische Bestimmung dieser lufttrockenen Substanz ergaben ein Molekulargewicht von 608, so dass also 4 Moleküle Krystallwasser in dem lufttrockenen Brucinjodmethylat enthalten waren. Die Herstellung der Salze geschah in derselben Weise, wie bei Morphin- und Strychninmethylhydroxyd. Das Drehvermögen dieser Salze konnte leider nur in einer Verdünnung untersucht werden, da sonst die eventuellen Ablesungsfehler einen zu bedeutenden Unterschied in den Resultaten ergeben hätten, und lieferte folgende Werte.

---

[1]) Journ. 1859, 398.

Brucinmethylchlorhydrat $C_{23}H_{26}N_2O_4CH_3Cl$.			Brucinmethylnitrat $C_{23}H_{26}N_2O_4CH_3NO_3$.		
v	α	$[M]$	v	α	$[M]$
10	$-0°42'$	$-29°$	10	$-0°43'$	$-30°$
Brucinmethylsulfat $(C_{23}H_{26}N_2O_4CH_3)_2SO_4$.			Brucinmethylhydroxyd $C_{23}H_{26}N_2O_4CH_3OH$.		
10	$-0°41'$	$-29°$	10	$-0°44'$	-31

Das Nitrat wurde in übersättigter Lösung untersucht. Man sieht, dass in diesem Falle das molekulare Drehvermögen der Salze und der freien Ammoniumbase ziemlich gleich ist, denn die kleinen Unterschiede sind teilweise auf Rechnung der unzersetzten Molekeln zu setzen, teils mögen auch die Ablesungsfehler etwas austragen. Der ein wenig hohe Wert für Brucinmethylhydroxyd erklärt sich wohl daraus, dass dasselbe sich schon umzusetzen anfing, trotzdem es so schnell, als angängig war, untersucht wurde. Mit zunehmendem Alter der Lösung trat nämlich auch hier eine Zersetzung oder Umsetzung ein, wie man an der zunehmenden Gelbfärbung, hauptsächlich aber an dem zunehmenden Drehvermögen erkennen konnte. Zwei Tage nach Herstellung der Lösung wurde ein molekulares Drehvermögen von 48° und wiederum drei Tage später ein solches von 63° beobachtet. Auch hier lassen sich diese anormalen Verhältnisse durch die obenerwähnten Arbeiten von Decker, also durch eine Oxydation der Ammoniumbase zu einem Keton erklären; die Umwandlung geht aber so langsam vor sich, dass das Drehvermögen der Base noch nach einiger Zeit messbar ist. Dieser eine Fall, in dem das Drehvermögen einer Ammoniumbase mit dem der zugehörigen Salze übereinstimmt, beweist zur Genüge, dass die Erklärung des Oudemansschen Gesetzes durch die Dissociationstheorie mit den Thatsachen in gutem Einklang steht und dass sich dies Gesetz in folgender Weise ausdehnen lässt:

„Das Drehvermögen nicht allein von Salzen, sondern überhaupt von Elektrolyten, ist in annähernd vollständig dissociierten Lösungen unabhängig von dem inaktiven Ion."

Im nachfolgenden soll nun diese und jene Thatsache, welche sich bei der Ermittelung des Drehvermögens optisch aktiver Salze zeigt, durch die Dissociationstheorie erklärt werden, und es wird sich dabei zeigen, wie fruchtbar diese Hypothese ist.

Wie kommt es, dass die sauren Salze ein anderes Drehvermögen als die zugehörigen Neutralsalze besitzen? Schon Oudemans[1]) hat sich mit dieser Frage anlässlich einer Arbeit über das Drehvermögen der

[1]) Wied. Ann. **182**, 60.

Chinaalkaloïde beschäftigt und gefunden, dass das Drehvermögen der sauren Salze der Chinaalkaloïde stets weit höher war, als das der zugehörigen Neutralsalze, und dass fernerhin das Maximum des Drehvermögens meist erst erreicht wird, wenn etwas mehr Säure zugefügt wird, als zur Bildung eines einfach sauren Salzes erforderlich ist. Bei den Salzen einiger organischer Säuren musste für das Erreichen des Maximums ein sehr grosser Überschuss von Säure angewendet werden. Endlich konstatierte Oudemans, dass das Drehvermögen der sauren Salze wieder abnahm, wenn mehr Säure zugesetzt wurde, als zur Erreichung des Maximums notwendig war. Auch für diese Thatsachen findet man in der Dissociationstheorie eine genügende Erklärung. Man muss bedenken, dass die sauren Salze oder besser genannt Disalze der Chinaalkaloïde in vollständig andere Ionen zerfallen als die Neutral- oder Monosalze. Conchininmonochlorhydrat spaltet sich in die Ionen $C_{20}H_{24}N_2O_2\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{Cl}$, bei Conchinidinchlorhydrat hingegen findet wahrscheinlich eine stufenweise Dissociation statt, die den nachfolgenden Gleichungen entsprechend verläuft.

$$C_{20}H_{24}N_2O_2(HCl)_2 = C_{20}H_{24}N_2O_2H\overset{+}{Cl} + \overset{-}{Cl}$$

$$C_{20}H_{24}N_2O_2HH\overset{+}{Cl} = C_{20}H_{24}N_2O_2\overset{+}{H}\overset{+}{H} + \overset{-}{Cl}$$

Den ersten Teil der Dissociation können wir bei Salzen nicht beobachten, da schon in ziemlich konzentrierten Lösungen als Endprodukt die Ionen $C_{20}H_{24}N_2O_2H\overset{++}{H}$ und $\overset{-}{Cl}$, $\overset{-}{Cl}$ auftreten, jedoch ist ein solcher Verlauf durch den Vorgang bei den zweibasischen Säuren sehr wahrscheinlich. In den Lösungen tritt also als das Ion, welches das Drehvermögen verursacht, bei den Neutralsalzen $C_{20}H_{24}N_2O_2H$, bei den sauren Salzen aber $C_{20}H_{24}N_2O_2HH$ auf, und hieraus erklärt sich wohl hinreichend das verschiedene Drehvermögen dieser Salze. Unter dem Einfluss des Wassers wird nun bei den sauren Salzen eine Hydrolyse eintreten und zwar umsomehr, je schwächer die Säure ist, welche an dem Alkaloïd haftet. Diese Hydrolyse wird bekannter Weise, man vergleiche nur die der Wismut- und Antimonsalze, durch Zusatz von mehr oder weniger Säure entsprechend der stärkeren oder schwächeren Hydrolyse vermieden, und so erklärt es sich, dass Oudemans das Maximum des Drehvermögens erst erreichte, wenn er seinen Lösungen etwas mehr Säure zufügte, als zur Bildung eines einfach sauren Salzes notwendig war. Um zu zeigen, dass Hydrolyse vorhanden war, wurden zwei der sauren Salze von Chinaalkaloïden in verdünnten Lösungen untersucht, und es ergaben sich dabei folgende Resultate.

Cinchonidindichlorhydrat $C_{19}H_{22}N_2O(HCl)_2$.			Conchinindichlorhydrat $C_{20}H_{24}N_2O_2(HCl)_2$.		
v	α	$[M]$	v	α	$[M]$
10	— 12°21′	— 525°	10	+ 23°46′	+ 1011°
20	— 6 08	— 521	20	+ 12°05	+ 1028
40	— 3 02	— 516	40	+ 6 08	+ 1043
80	— 1 29	— 504	80	+ 3 05	+ 1049
160	— 0 41	— 465	160	+ 1 39	+ 1123
			320	+ 0 54	+ 1225

Aus diesen Zahlen ersieht man, dass beide Salze mit fortschreitender Verdünnung ihr Drehvermögen bedeutend ändern. Diese Änderung kann nun nicht allein der elektrolytischen Dissociation zugeschrieben werden, denn sonst müsste sich wie bei den Neutralsalzen in den sehr verdünnten Lösungen eine Konstante des Drehvermögens ergeben. Es bleibt also nichts zur Erklärung des wechselnden Drehvermögens übrig als Hydrolyse. Durch Gefrierpunktserniedrigung wurde nachgewiesen, dass bei beiden Salzen die Hydrolyse in gleichem Masse fortschreitet, und es ergaben die betreffenden Messungen bei $^1/_{10}$-normal Cinchonidinchlorhydrat eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·470°, bei $^1/_{40}$-normal eine solche von 0·130°. Genau dieselben Werte zeigte das Conchininchlorhydrat, bei $^1/_{10}$-Normallösung wurde eine Erniedrigung von 0·470° gemessen, bei $^1/_{40}$-Normallösung eine solche von 0·130°. Die Hydrolyse der beiden sauren Salze wird ihr Maximum erreicht haben, wenn das zweite Molekül Salzsäure vollständig abgespalten ist, dann aber wird das Drehvermögen des hydrolytisch gespaltenen sauren Salzes dem des neutralen gleich sein, wenn wir die kleine Dissociationsdepression durch die abgespaltene Salzsäure vernachlässigen. In der $^1/_{160}$-Normallösung des Cinchonidinchlorhydrates ist dieser Zustand schon nahe, denn das molekulare Drehvermögen der neutralen Cinchonidinsalze beträgt nach den oben angeführten Messungen 404°. Beachtenswert ist, dass die Hydrolyse bei fortschreitender Verdünnung das Drehvermögen der beiden untersuchten Salze nach der positiven Richtung hin verschiebt. Man sollte erwarten, dass auch bei Conchinidindichlorhydrat durch Hydrolyse das Drehvermögen verringert wird und als Endwert, nachdem die Hydrolyse beendet ist, sich das obengefundene Drehvermögen der neutralen Salze ergiebt. Die Erklärung des gegenteiligen Verhaltens dürfte wohl einer späteren ausführlichen Arbeit über saure Salze vorbehalten bleiben.

Setzt man zu den sauren Salzen mehr Säure, als zur Erreichung des maximalen Drehvermögens und somit der Vermeidung einer Hydrolyse notwendig ist, so zeigt sich nach Oudemans, dass das Drehvermögen wieder abnimmt. Auch diese Erscheinung erklärt die Dissocia-

tionstheorie in befriedigender Weise. Nach dem Massenwirkungsgesetz muss die Dissociation eines Elektrolytes zurückgehen, wenn man bei konstant gehaltenem Volumen zu diesem ein anderes Elektrolyt, welches mit dem ersten ein gemeinsames Ion hat, bringt. Oudemans fügte zu z. B. $C_{20}H_{24}N_2O_2(HCl)_2$ noch HCl, welche beide das gemeinsame Ion Cl haben, also müsste die Dissociation und mit ihr das Drehvermögen abnehmen. Hierbei ist zugleich zu erwähnen, dass in derselben Weise gemäss dem Massenwirkungsgesetz sich das veränderte Drehvermögen vieler optisch aktiver Körper bei Zusatz eines anderen inaktiven Körpers erklärt. Das Drehvermögen der Weinsäure nimmt ab, wenn man der Lösung eine Säure zusetzt, hier ist das gemeinsame Ion, welches die Dissociation zurückdrängt, H; ebenso wird das Drehvermögen von weinsaurem Natrium nach Hesse[1]) durch den Zusatz von Natronlauge nicht unerheblich herabgesetzt, als gemeinsames Ion tritt hier Na auf. Als letztes Beispiel hierfür mag unter den vielen vorhandenen noch eine Beobachtung von Hesse[2]) dienen. Nach diesem Forscher geht das spezifische Drehvermögen von Morphinchlorhydrat in zweiprozentiger Lösung nach Zusatz von Salzsäure von $-98{\cdot}41^0$ auf $94{\cdot}31^0$ herunter.

In nicht uninteressanter Weise wird das Drehvermögen der Weinsäure und ihrer Salze durch die Dissociationstheorie beleuchtet. Man sollte erwarten, dass die Weinsäure als Elektrolyt dasselbe Drehvermögen zeigt, wie ihre Salze. Durch Leitfähigkeitsbestimmungen ist nun nachgewiesen, dass die Weinsäure eine schwache Säure, d. h. sehr wenig dissociiert in ihren Lösungen ist. Ganz im Gegenteil dazu sind ihre Neutralsalze, wie übrigens die meisten Salze, schon in einigermassen verdünnter Lösung fast vollständig dissociiert, in der Mitte stehen in dieser Beziehung die sauren Salze. Genau entsprechend der Dissociation verhält sich auch das Drehvermögen. Die freie Weinsäure besitzt das kleinste Drehvermögen, sie ist fast nicht dissociiert; die Neutralsalze besitzen das höchste, unter einander gleiche Drehvermögen, bei ihnen wirkt fast nur das Ion $\begin{matrix} CHOH\,COO \\ | \\ CHOH\,COO \end{matrix}$ und dieses dreht bedeutend stärker als die nicht dissociierte ganze Molekel der Weinsäure. Die sauren Salze endlich dissociieren sich entsprechend ihrem Charakter, halb Salz, halb Säure, in den der Untersuchung zugänglichen Lösungen nur halb, und bei ihnen wird, wenn man von der Hydrolyse absieht, in der Hauptsache das Ion $\begin{matrix} CHOH\,COO \\ | \\ CHOH\,COOH \end{matrix}$ wirken, infolgedessen besitzen sie auch ein

[1]) Wied. Ann. 176, 122. [2]) Wied. Ann. 176, 190.

Drehvermögen, welches zwischen dem der freien Säure und dem der Neutralsalze liegt. Aus alledem geht hervor, dass die Weinsäure, die sauren Salze und die Neutralsalze bei unendlicher Verdünnung das gleiche Drehvermögen besitzen müssten. Leider fehlt uns jedoch die Möglichkeit bei sehr grossen Verdünnungen Messungen des Drehvermögens zu veranstalten, immerhin aber müsste ein Polarisationsapparat mit einem 1 bis 2 Meter langen Rohre und einer entsprechend starken Lichtquelle schon recht interessante Resultate liefern. Ein solcher Apparat würde auch ermöglichen den Dissociationsgrad der Weinsäure und manches anderen optisch aktiven Körpers zu bestimmen. Wie schon oben erwähnt wurde, kann man durch Säure die Dissociation der Weinsäure zurückdrängen, ja man wird sie bei genügendem Zusatz einer starken Säure fast vollständig aufheben können. Es lässt sich also das Drehvermögen der nicht dissociierten Weinsäure ermitteln, dasjenige der vollständig dissociierten ist uns in dem Drehvermögen ihrer sehr verdünnten Neutralsalzlösungen gegeben. Man hat also $u =$ Ablenkungswinkel der nicht dissociierten Weinsäure, $w =$ Ablenkungswinkel der vollständig dissociierten Weinsäure, $x =$ unbekannter Bruchteil der dissociierten Weinsäure und $\alpha =$ Ablenkungswinkel der zu untersuchenden Lösung, dann wird für irgend eine Lösung sein $\alpha = (1 - x)u + xw$ und $x = \frac{\alpha - u}{w - u}$. In den gewöhnlichen Apparaten lässt sich diese Bestimmung nicht ausführen, weil infolge der Kürze des Rohres und des geringen Drehvermögens der Weinsäure die letztere nur mit geringen Konzentrationsänderungen, die kaum eine messbare Differenz der Dissociation aufweisen, untersucht werden kann.

Gewisse weinsaure Salze nun, nämlich Antimonyltartrate, Arsenyltartrat, Boryltartrate und ähnliche stimmen absolut nicht mit dem Oudemansschen Gesetz überein und gaben verbunden mit eigenen Messungen in neuester Zeit Frankland[1]) eine Handhabe gegen die Dissociationstheorie. Es wurden daher von mir Untersuchungen mit verschiedenen derartig konstituierten Salzen unternommen, um diese Verhältnisse klarzulegen, und es sollen im folgenden die Zahlenwerte dieser Messungen aufgeführt werden. Die Salze selbst wurden mit Ausnahme des Brechweinsteins dadurch gewonnen, dass das saure weinsaure Salz mit der erforderlichen Menge Borsäure oder arseniger Säure zusammengekocht und die Lösung dann auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt wurde. Die Lösungen des Brechweinsteins wurden aus dem krystallisierten Salz hergestellt.

[1]) Journ. of the chem. Soc. Febr. 1893.

Kaliumboryltartrat $K(BO)C_4H_4O_6$.			Natriumboryltartrat $Na(BO)C_4H_4O_6$.		
v	α	$[M]$	v	α	$[M]$
1	+ 33°47′	+ 143°	1	+ 35°47′	+ 152°
2	15 45	134	2	16 13	138
4	7 08	121	4	7 12	122
8	3 07	106	8	3 10	107
16	1 18	88	16	1 19	89
32	0 33	74	32	0 33	74

Die Zahlenwerte für das Drehvermögen der Boryltartrate stimmen in den verdünnten Lösungen wieder gut überein. In den $^1/_1$- und $^1/_2$-Normallösungen kann man den grossen Einfluss der nicht dissociierten Salzmolekeln beobachten. Die nachfolgenden Salze zeigen sämtlich das gleiche Verhalten.

Ammoniumboryltartrat $NH_4(BO)C_4H_4O_6$.			Natriumarsenyltartrat $Na(AsO)C_4H_4O_6$.		
1	+ 34°55′	+ 148°	2	+ 26°56′	+ 224°
2	16 —	136	4	10 55	185
4	7 10	121	8	3 51	131
8	3 10	107	16	1 10	79
16	1 19	89	32	0 28	63
32	0 33	74			

Ammoniumarsenyltartrat $NH_4(AsO)C_4H_4O_6$.			Kaliumantimonyltartrat $K(SbO)C_4H_4O_6$.		
2	+ 27°08′	+ 230°	4	+ 13°42′	+ 548
4	10 58	186	8	6 51	548
8	3 54	132	16	3 25	546
16	1 11	80	32	1 42	544
32	0 28	63	64	0 51	544

Es fällt bei Betrachtung dieser Zahlen zuerst auf, dass das Drehvermögen der Boryl-, Arsenyl- und Antimonyltartrate von dem der übrigen weinsauren Salze vollständig verschieden ist, denn das molekulare Drehvermögen von $Na_2C_4H_4O_6$ ist nach Landolt[1]) gleich 59°, das von $Li_2C_4H_4O_6$ gleich 58°, allerdings wurden diese Salze in ziemlich konzentrierter Lösung untersucht, so dass sich der Wert in verdünnter Lösung noch um 2—3° höher stellen dürfte. Zweitens springt einem jeden, welcher sich die obigen Werte ansieht, sofort in die Augen, dass das Drehvermögen dieser Salze, hauptsächlich der Boryl- und Arsenyltartrate, sich mit steigender Verdünnung ganz beträchtlich ändert. Nun haben Clarke und Evans[2]) es wahrscheinlich gemacht, dass der Brechweinstein von einer tartrantimonigen Säure abstammt und ihm die Kon-

[1]) Das optische Drehvermögen organischer Substanzen S. 220.
[2]) Berl. Ber. **16**, 2379.

stitutionsformel $\begin{matrix} Sb - C_4H_4O_6 - K \\ \| \\ O \end{matrix}$ zukommt; er würde also das Kaliumsalz einer einbasischen aktiven Säure sein, und dass ein solches Salz ein vollständig anderes Drehvermögen wie die weinsauren Salze besitzen muss, ist durch die vorhergehenden Erläuterungen wohl genügend bewiesen worden. Das die Drehung verursachende Ion ist im Brechweinstein $(SbO)C_4H_4O_6$. Nimmt man nun für die sich dem Brechweinstein ganz ähnlich verhaltenden Arsenyl- und Boryltartrate eine ähnliche Konstitution an, so erklärt sich auch bei diesen Salzen auf die einfachste Weise das von den weinsauren Salzen verschiedene Drehvermögen. Durch die Arbeiten von G. Magnanini[1]) ist konstatiert worden, dass in der Lösung von Weinsäure bei Vorhandensein von Borsäure eine Verbindung, und dies wäre eben die Wein-Borsäure $\begin{matrix} B - C_4H_4O_6 - H, \\ \| \\ O \end{matrix}$ der beiden Substanzen besteht, welche hydrolytisch gespalten wird. Existiert eine Hydrolyse, so ist auch sofort die Erklärung für die Thatsache gegeben, dass die Boryl- und Arsenyltartrate mit fortschreitender Verdünnung ihr Drehvermögen bedeutend verringern. Diese Hydrolyse spaltet die Gruppen (BO) und (AsO) ab und wird erst beendet sein, wenn in unendlich verdünnter Lösung diese Gruppen sich vollständig abgetrennt haben und diese Salze dann das Drehvermögen der vollständig dissociierten Weinsäure oder das ihrer Neutralsalze haben. In Wirklichkeit kommen die niedrigsten Werte der Arsenyltartrate denen der weinsauren Salze schon ziemlich nahe, die Hydrolyse ist also bei ihnen in $^1/_{32}$-Normallösung schon beinahe beendet. Nicht ganz in den Rahmen dieser Überlegungen passt der Brechweinstein, denn man sollte auch von diesem Salze, da es ganz ähnlich konstituiert ist, erwarten, dass es sich hydrolytisch spaltet. Nach den Zahlenwerten für das Drehvermögen schien dies nicht der Fall zu sein oder höchstens in ganz geringem Grade. Es ist aber anderseitig eine bekannte Thatsache, dass klare Brechweinsteinlösungen bei längerem Stehen sich mehr und mehr trüben, falls man ihnen keine freie Säure zusetzt. Dies sprach nun für eine allerdings sehr langsam eintretende Hydrolyse. Um diese Verhältnisse genauer zu untersuchen, wurden Leitfähigkeitsbestimmungen von Brechweinsteinlösungen unternommen, und es war zu erwarten, dass diese ungemein feine Methode, Zersetzungen von Flüssigkeiten und Molekülgruppen nachzuweisen, auch hier die Hydrolyse, wenn sie überhaupt vorhanden war, zeigen würde. Im nachfolgenden sind die Resultate der Leitfähigkeits-

[1]) Diese Zeitschr. 6, 58.

bestimmungen aufgezeichnet, wobei v das Wasservolumen, in Litern ausgedrückt, bedeutet, in welchem eine Grammmolekel Substanz aufgelöst ist, und μ die molekulare Leitfähigkeit.

v	μ
8	70·58
16	79·45
32	87·63
64	94·20
128	101·35
256	109·20
512	118·98
1024	129·42

Aus diesen Zahlen geht deutlich hervor, dass die Zunahme der Leitfähigkeit nicht nur auf Dissociation beruht, sondern dass eine, wenn auch nur geringe Hydrolyse vorhanden ist. Es dürfte nämlich sonst die Zunahme der Leitfähigkeit zwischen den Verdünnungen von 32 und 1024 Litern gemäss den Arbeiten von W. Ostwald[1]) und P. Walden[2]) nicht mehr als 10—13 Einheiten betragen, wenn man den Brechweinstein als Salz der einwertigen tartrantimonigen Säure betrachtet, und nicht mehr als 19—25 Einheiten, wenn man ihn von der Weinsäure ableitet. In Wirklichkeit beträgt nun die Zunahme rund 42 Einheiten, es kommt also noch ein ziemlich beträchtlicher Teil der Leitfähigkeitszunahme auf Hydrolyse. Dass die Werte für das Drehvermögen des Brechweinsteins eine Hydrolyse nicht oder nur sehr schwach erkennen lassen, liegt zum Teil wohl daran, dass der Brechweinstein im Polarisationsapparat in Konzentrationen untersucht werden musste, bei denen die Hydrolyse noch nicht weit vorgeschritten ist, und dass ausserdem die Abnahme des Drehvermögens durch die geringe Hydrolyse zum grössten Teile durch die zunehmende Dissociation wieder aufgehoben wird. Das scheinbar dem Oudemansschen Gesetze widersprechende Drehvermögen der Boryl-, Arsenyl-, Antimonyltartrate und anderer ähnlich konstituierter Salze findet also durch die Dissociationstheorie eine befriedigende Erklärung, und dürften die Angriffe von Frankland wohl hinfällig sein.

In der Arbeit von Frankland[3]) über aktive Glycerinsäure sucht dieser Forscher auf Grund seiner Messungen des Drehvermögens an Glyceraten das Oudemanssche Gesetz und somit die Dissociationstheorie umzustürzen, da seine Werte nur eine Übereinstimmung der Salze von Lithium, Ammonium, Natrium, Kalium und Magnesium ergeben, während die alkalischer Erden weit niedrigere, Kadmium- und hauptsäch-

[1]) Diese Zeitschr. 1, 74. [2]) Diese Zeitschr. 1, 529.
[3]) Journ. of the ch. Soc. Febr. 1893.

lich Zinksalz aber weit höhere Werte zeigen. Man kann wohl nach dem vorhergehenden ohne die Messungen auszuführen ruhig behaupten, dass alle Salze der Glycerinsäure, wenn sie in vergleichbarer, das heisst äquivalenter Menge und genügend verdünnten Lösungen genau untersucht werden, betreffs ihres Drehvermögens gut übereinstimmen werden.

Unbewusst haben vor kurzem Kipping und Pope[1]) in ihrer Arbeit über Sulfonderivate des Kampfers einen neuen Beleg für die Anwendbarkeit der Dissociationstheorie auf das Drehvermögen aktiver Elektrolyte beigebracht. Sie untersuchten die Brom- und Chlorkampfersulfonsäure und deren Salze in wässeriger Lösung auf ihr Drehvermögen hin und fanden folgende Werte. In der Tabelle soll bedeuten

p den Prozentgehalt der Lösung an wasserfreiem Salz,
T die Temperatur, bei welcher gemessen wurde,
$[\alpha_D]$ das spezifische Drehvermögen,
$[M]$ das von mir berechnete molekulare Drehvermögen.

	p	T	$[\alpha_D]$	$[M]$
$C_{10}H_{14}OBrSO_3H$	2·5772	14°	+ 88·27°	+ 274°
$C_{10}H_{14}OBrSO_3Na$	3·2515	9	80·20	267
$C_{10}H_{14}OBrSO_3K$	4·5678	10	76·96	268
$(C_{10}H_{14}OBrSO_3)_2Ba$	5·2114	9	72·50	274
$C_{10}H_{14}OBrSO_3NH_4$	4·6000	9	84·78	278
$(C_{10}H_{14}OClSO_3)_2Ba$	1·8127	10	53·74	179
$C_{10}H_{14}OClSO_3Na$	1·5158	10	64·—	184

Man ersieht aus diesen Zahlen, dass eine gute Übereinstimmung vorhanden ist, die sich sicher noch viel besser gestalten würde, wenn die Salze in äquivalenten verdünnten Lösungen bei gleicher Temperatur untersucht worden wären. Sehr bemerkenswert ist es, dass hier eine Säure gefunden ist, welche mit ihren Salzen gleiches molekulares Drehvermögen besitzt. Die beiden Gruppen Br und SO_3H wandeln die meisten Körper in eine starke, in verdünnter Lösung fast vollständig dissociierte Säure um. —

Die vorstehende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt, und es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Ostwald, für das durch Erteilung wertvoller Ratschläge jederzeit bewiesene Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Auch den Herren Dr. J. Wagner und Dr. M. Le Blanc bin ich für das Wohlwollen, welches sie mir während meiner Studienzeit entgegengebracht haben, zu Danke verpflichtet.

[1]) Journ. of the chem. Soc. April 1893.

Leipzig, chemisch-physik. Laboratorium, Juni 1893.

Mitteilungen des physikalisch-chemischen Instituts des Professors Nasini an der Universität zu Padua.

I. G. Carrara:

Über das Molekulargewicht und das Brechungsvermögen des Wasserstoffhyperoxyds.

G. Tammann hat Experimente nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung an acht Lösungen von Wasserstoffhyperoxyd ausgeführt, deren Konzentration zwischen 0·295 und 1·331 lag und fand, dass die Erniedrigungskoëffizienten zwischen 0·370 und 0·591 sich befanden. Mittels einer Interpolationsformel deduzierte er, dass das Molekulargewicht des Wasserstoffhyperoxyds der Formel H_4O_4 entsprechen müsse. G. Carrara hat neue Experimente an Lösungen von sehr reinem Wasserstoffhyperoxyd, deren Gehalt sogleich vor und nach dem Experiment ohne Anwendung irgend eines Platininstruments (Rührer u. s. w.) bestimmt wurde, gemacht: er stellte zwölf Lösungen her, deren Konzentration zwischen 0·199 und 3·295 sich änderte und fand für die Molekularerniedrigung Ziffern, die nur zwischen 19·27 und 20·9 für die Formel H_2O_2 schwankten, welche darnach bewiesen ist. Das Brechungsvermögen des Wasserstoffhyperoxyds wurde an Auflösungen bestimmt, deren Konzentration zwischen 7·98 und 25·10 % begriffen war: im Mittel (die verschiedenen Werte sind untereinander sehr nahe übereinstimmend) wurde gefunden:

$$P\frac{\mu_{H\alpha}-1}{d}=9{\cdot}42; \qquad P\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^2_{H\alpha}+2)d}=5{\cdot}71.$$

Aus diesen Ziffern ist ersichtlich, dass das Wasserstoffhyperoxyd sich optisch wie die Summe des Wassers und des Sauerstoffs verhält: mithin würde der Sauerstoff auch in Wasserstoffhyperoxyd, wie in Wasser, einen abnormalen Wert haben; dies besonders auf Grund der Formel n. G. Carrara untersuchte auch das Absorptionsspektrum der ätherischen Lösung der blauen Verbindung, welche durch Einwirkung von H_2O_2 auf CrO_3 gebildet wird; er erfand ein Absorptionsband zwischen $\lambda=6{\cdot}265$ und $\lambda=5{\cdot}380$; das Maximum von Intensität zwischen $\lambda=6{\cdot}046$ und $\lambda=5{\cdot}617$.

(Rend. R. Acc. Lincei. Classe di scienze fisiche etc. Vol. I, 2. Sem., p. 19.)

II. G. Carrara:
Über eine Bildungsmethode der Sulfine und des Methyläthylsulfids.

Der Autor findet, dass, wenn man Jod auf Methylsulfid wirken lässt, sich Trimethylsulfinjodid bildet und sehr wahrscheinlich Methyldisulfid: lässt man Jod auf eine Mischung von Methyl- und von Äthylsulfid einwirken, so entsteht Trimethyl- und Dimethyläthylsulfinjodid, Methyläthylsulfid und aller Wahrscheinlichkeit nach Methyldisulfid. Wenn man auf ein Gemisch von Äthylsulfid und von Amylsulfid einwirkt, bildet Jod nur Trimethylsulfinjodid. Carrara glaubt, dass in der Erklärung des Mechanismus der Bildung der Sulfine, weshalb man oft Produkte hat, die von denjenigen, die man erwartet, verschieden sind (z. B. aus C_2H_5J und $S(CH_3)_2$ hat man $(CH_3)_3SJ$, aus C_3H_7J und $C_2H_5.CH_3S$ hat man $(CH_3)_2C_2H_5SJ$ u. s. w.), Jod, das stets in Freiheit gesetzt wird, einen wichtigen Teil haben kann. Er bemerkt, dass im allgemeinen die Tendenz zur Bildung der Verbindung mit einer kleinen Anzahl von Kohlenstoffatomen besteht.

(Rend. R. Acc. Lincei. Classe di scienze fisiche etc. Vol. I, 1. Sem., p. 306.)

III. J. Zecchini:
Über das Molekulargewicht des Metaldehyds.

Der Autor hat kryoskopische und ebullioskopische Experimente über die Lösungen des Metaldehyds gemacht um sein Molekulargewicht festzusetzen. Hanriot und Oeconomides[1]) gelangten im Jahre 1882 auf Grund der Bestimmung der Dichtigkeit des Dampfes, die nach Dumas' Methode gemacht wurde, für den Metaldehyd zur Formel $(C_2H_4O)_3$, solche Bestimmungen jedoch indirekt sind, weil das Metaldehyd sich spaltet, indem es gewöhnlichen Aldehyd liefert; und überdies haben die Fehler einen grossen Einfluss auf das Endresultat. Zecchini versicherte sich, dass in den benutzten Lösungsmitteln (Alkohol, Chloroform und Phenol) das Metaldehyd bei der Siedung sich nicht spaltet; die Spaltung ist in ein wenig konzentrierten Lösungen merklich; z. B. liess eine Lösung, die 3·9512 g in 93 g Chloroform enthält, nach dem Sieden und Abdampfen im Vakuum ein Residuum von Metaldehyd von 0·9210 g (Hanriot und Oeconomides hatten 0·037 g gefunden); beim Abdampfen derselben Lösung aber unter normalem Druck hatte er ein Residuum von 2·080 g: eine Lösung von 0·9200 g Metaldehyd in 169 g. Chloroform lieferte keine Spur von Aldehyd; in den alkoholischen und phenolischen Lösungen ist die Zersetzung so gering, dass man davon abstehen

[1]) Ann. de Chimie et de Physique (5) **30**, 226.

kann einen Wert darauf zu legen, wie in den chloroformischen verdünnten Lösungen. Einen bemerkenswerten Fall von Zersetzung des Metaldehyds hat Zecchini beobachtet, indem er Pastillen von Metaldehyd für die Beckmannsche ebullioskopische Methode bereiten wollte. Die Pastillen gaben einen starken Geruch von Aldehyd, und es war unmöglich dieselben zu wägen, indem sie ihr Gewicht rasch verminderten.

Für die alkoholischen Lösungen (Konzentration zwischen 1·2742 und 1·9725) fand man Werte, die zu einer Formel, nicht kleiner als $(C_2H_4O)_6$, führen würden; zu demselben Resultat, das ist zur Formel $(C_2H_4O)_6$ oder höheren würde das Studium der chloroformischen Lösungen (Konzentration zwischen 0·9100 und 1·7716) führen. Die kryoskopischen Experimente an Phenollösungen (Konzentration zwischen 1·5306 und 2·9478) würden dagegen ungefähr zur Formel $(C_2H_4O)_3$ führen. Die einfachste Formel würde also wirklich die von Hanriot und Oeconomides vorgeschlagene sein. Der Autor glaubt, dass das Metaldehyd wirklich ein bedeutend grösseres Molekulargewicht und zugleich ein gewisses Streben habe, sich in weniger zusammengesetzte Moleküle zu spalten; er glaubt, dass jedesmal besondere Gleichgewichte zwischen dem Metaldehyd und seinen Spaltungsprodukten sich festsetzte, so dass auch, wenn man die Dampfdichte bei Temperaturen und Drucken bestimmte, die von denen von Hanriot und Oeconomides verschieden sind, man verschiedene Resultate finden würde.

(Rend. R. Acc. Lincei. Classe di scienze fisiche etc. Vol. I, 2. Sem., p. 98.)

IV. F. Zecchini.

Atomrefraktionen der Elemente in Beziehung auf das gelbe Natriumlicht.

Der Autor hat zur Bequemlichkeit besonders derjenigen, welche das Totalrefraktometer von Pulfrich anwenden, die Atomrefraktionen der Elemente in Hinsicht auf die Linie D und die Formel n berechnet; für die Formel n^2 waren sie schon von Conrady[1]) berechnet worden. Die befolgte Berechnungsmethode ist genau die von Prof. Landolt in seiner Arbeit „über die Molekularrefraktion flüssiger organischer Verbindung“[2]) angenommene (S. 501).

Es ist bemerkenswert, dass einige Werte für die Linie D kleiner sind als die für die Linie $H\alpha$. Dies würde absurd erscheinen, wenn diese Werte wirklich die Atomrefraktionen der Elemente vorstellen soll-

[1]) Diese Zeitschr. 3, 226. [2]) Lieb. Ann. 213, 75. 1882.

ten, weil in diesem Falle das Brechungsvermögen mit der Brechbarkeit des Strahls steigen müsste; wenn man sie aber betrachtet, wie sie betrachtet werden müssen, als empirische Konstanten, so hat diese Thatsache nichts sonderbares, denn augenscheinlich hängt sie von der besonderen Weise ab, wie die Vergleiche und die bezüglichen Berechnungen gemacht werden. Ähnliche Anomalien hatte Conrady für die Formel n^2 konstatiert.

Die gefundenen Werte sind:

		Atomrefraktionen der Elemente für die Formel n	
		μ_D (Zecchini)	$\mu_{H\alpha}$ (Landolt und Brühl)
Kohlenstoff	C	4·71	5·00
Wasserstoff	H	1·47	1·3
Sauerstoffalkohol	O'	2·65	2·8
Sauerstoffaldehyd	O''	3·33	3·4
Chlor	Cl	10·05	9·8
Brom	Br	15·34	15·3
Jod	J	25·01	24·9
Erhöhung für jene doppelte Bindung		2·64	2·4

(Rend. R. Acc. Lincei. Classe de scienze fisiche etc. Vol. I, 2. Sem., p. 180.)

V. R. Nasini und A. Pezzolato.

Die Verdrängung des Nikotins aus seinen Salzen und die Wirkung des Alkohols auf dieselben.

Pezzolato hat gefunden, dass das Nikotin in Lösung in Alkohol von 96° keinen Einfluss auf gewisse Indikatoren hat wie Lackmus und Alizarin. Dieses Verhalten ist schon von Menschutkin für das Anilin in wässriger Lösung rücksichtlich auf Rosolsäure und für das Triäthylammin und Ammoniak in Alkohol in Rücksicht auf Phenolphthaleïn konstatiert; das hängt aller Wahrscheinlichkeit zufolge von der Thatsache ab, dass das Nikotin, da es eine sehr schwache Basis ist, sich in alkoholischer Lösung mit den Säuren der Indikatoren nicht verbindet, oder ihre Basen nicht verdrängen kann.

Die Autoren studieren in dieser Arbeit das Nikotin als Base und besonders das Drehvermögen des Acetats und die Wirkung des Alkohols auf die Nikotinsalze. Das angewendete Nikotin war sehr rein und hatte das Drehvermögen $[\alpha]_D = -161{\cdot}09$ auf 18°. Sie bestimmten die elektrische Leitfähigkeit der wässerigen Lösungen des Nikotins und fanden die folgenden Werte auf 25°:

v	μ
16	1·331
32	1·874
64	3·163
128	4·889
256	9·773
512	17·316
1024	31·964
2048	57·756

Sie studierten dann die Veränderungen des Volumens, die man beobachtet, indem man das Nikotin mit den Säuren neutralisiert unter Anwendung von Lösungen, welche ein Molekulargewicht der Säure und der Base in einem kg aufgelöst enthielten; sie fanden für Chlorwasserstoffsäure:

Volumen eines Kilogramms von Nikotin-Lösung	989·717 cc
„ „ „ „ Chlorwasserstoff-Lösung	984·363 „
Summe der Volume	1974·080 „
Volumen von zwei Kilogrammen der Mischung	1971·680 „
Kontraktion	2·400 „

Für die Essigsäure:

Volumen eines Kilogramms von Nikotin-Lösung	989·717 „
„ „ „ „ Essigsäure	998·687 „
Summe der Volume	1988·404 „
Volumen von zwei Kilogrammen der Mischung	1970·186 „
Kontraktion	18·218 „

Auch wenn die reine Essigsäure sich mit dem Nikotin im Molekular-Verhältnis mischt, hat man starke Erhitzung und Kontraktion des Volumens:

Ein Molekulargewicht von Nikotin nimmt bei 20° das Volum von	160·335 cc
„ „ „ Essigsäure „ „ „ „ „ „	57·282 „
Summe der Volume	217·615 „
Volumen der äquimolekularen Mischung	212·619 „
Kontraktion	4·996 „

Die Autoren haben diese Äquimolekularmischung von Nikotin und Essigsäure studiert. Das spezifische Drehungsvermögen bei 20° wurde gefunden $[\alpha]_D = -72{\cdot}21$. P. Schwebel[1]) hatte das Nikotinacetat in wässriger Lösung bei 20° untersucht (drei Lösungen: $p = 4{\cdot}85$, 11·087, 23·002) und hatte die allgemeine Formel hergeleitet:

$$[\alpha]_D = +49{\cdot}680 - 0{\cdot}6189\,g + 0{\cdot}002542\,g^2.$$

Daraus würde man für das wasserfreie Acetat herleiten: $[\alpha]_D = +49{\cdot}68$.

[1]) Berl. Ber. **15**, 2850. 1882.

Diese Schwebelsche Formel giebt genaue Resultate auch für sehr konzentrierte Lösungen: z. B. für eine Lösung der Konzentration $c = 64{\cdot}735$ wurde gefunden $[\alpha]_D = +28{\cdot}58$, während der berechnete Wert $= +29{\cdot}27$ sein würde. Für stärkere Konzentration aber hat, wie natürlich, die Formel keinen Wert mehr. Wird der Äquimolekularmischung von Essigsäure und Nikotin Wasser hinzugefügt, so vermindert sich allmählich die Drehung nach links; wenn für ein Molekül von Nikotin ungefähr fünf von Wasser vorhanden sind, geht die Drehung nach rechts über, und wenn dann eine gewisse Grenze überschritten ist, hat man Werte, die man mit Schwebels Formel berechnen kann. Ungeachtet des Interesses, welches das quantitative Studium der Variationen des Drehungsvermögens darbot, konnte es wegen der Opalescenz der Lösungen nicht ausgeführt werden.

Die Äquimolekularmischung von Nikotin und Essigsäure zeigt sich linksdrehend in alkoholischer Lösung; fügt man Wasser hinzu, so geht das Drehungsvermögen nach rechts über; ähnlicher Weise geht, wenn den wässrigen verdünnten rechtsdrehenden Lösungen von Acetat Alkohol hinzugefügt wird, das Drehungsvermögen nach links über. In analoger Weise verhalten sich die wässerigen rechtsdrehenden Lösungen des Chlorhydrats und von schwefelsaurem Nikotin.

In alkoholischer Lösung wird das mit Essigsäure verbundene Nikotin vollständig von Triäthylammin verdrängt; eine alkoholische Lösung von essigsaurem Nikotin, welcher die streng notwendige Quantität von Triäthylammin hinzugefügt wurde, lenkte — 140·95 ab, während das Nikotin allein — 141·95 hätte ablenken müssen; mit Anilin und Ammoniak ist die Verdrängung nicht vollständig. Borsäure einer alkoholischen Lösung von Nikotin hinzugefügt, erzeugt eine sehr kleine Verminderung des Drehungsvermögens nach links. Natrium- und Kaliumhydrat in alkoholischer Lösung verdrängen vollständig das Nikotin aus seinen Salzen, auch aus denen energischer Säuren; auf eine solche Eigenschaft gründet sich sogar eine Methode, das Nikotin zu bestimmen (Pezzolato). In wässeriger Lösung kann man hiervon keinen direkten Beweis geben, denn das Nikotin ist in Lösungen von Natrium- und Kaliumsalzen unlöslich. Mit Ammoniak ist die Verdrängung nicht vollständig. Natriumhydrat verdrängt aus dem Acetat das Nikotin auch in wässerigen Lösungen vollständig. Es ist nun auch mit den optischen Methoden bewiesen, dass in einem homogenen System die Verdrängung des Nikotins mittels anderer Basen vollständig sein kann, viel leichter jedoch in alkoholischer, als in wässeriger Lösung. Das bestätigen die von Menschutkin erhaltenen Resultate.

Im Benzol verhält sich die äquimolekulare Mischung von Essigsäure und Nikotin kryoskopisch, wie eine einzige Substanz. Die molekulare Erniedrigung für das Nikotin ist 52·45, für die äquimolekulare Mischung 53·85 im Mittel. In Hinsicht auf das Drehungsvermögen wurde vor allem bestätigt, dass das Nikotin im Benzol sein spezifisches Drehungsvermögen bewahrt; es wurde nachher die äquimolekulare Mischung im Benzol untersucht, es scheint, dass sie dasselbe Drehungsvermögen, wie im freien Zustand haben.

Im Wasser verhält sich das Nikotinacetat kryoskopisch beinahe wie die anderen Acetate, indem es ein wenig mehr als den doppelten Wert der normalen Erniedrigung giebt.

Die Autoren glauben, dass das Nikotin mit Wasser ein Hydrat bilde, wie man aus den Phänomenen, welche die Lösung begleiten, schliessen kann, andererseits ist bekannt, dass viele Alkaloïde wohl bestimmte Hydrate bilden; die hydratische Base würde ein viel geringeres Drehungsvermögen nach links haben als das des reinen Nikotins, wie aus Landolts Versuchen sich ergiebt. Die Substanz, welche in wässeriger Lösung nach rechts dreht, würde das mehr oder weniger zersetzte Acetat der hydratischen Base sein; die Zersetzung aber kommt nicht bis zu dem Punkte, das Drehungsvermögen nach links übergehen zu lassen. In den andern Lösungsmitteln, wie Alkohol, Benzol, und in der äquimolekularen Mischung würde man anstatt des mehr oder weniger zersetzten Acetats die wasserfreie Base haben, deren Drehungsvermögen nach links geht: wenn man in gewissen Mengen Alkohol den wässerigen Lösungen beifügt, geht das Drehungsvermögen nach links über, weil dem wässerigen Acetat Wasser entzogen wird, und die Sachen gehen umgekehrt vor sich, wenn man den alkoholischen Lösungen Wasser hinzufügt: dasselbe gilt für die anderen Nikotinsalze. Das wässerige Nikotin würde als Base eine grössere Energie haben als das wasserfreie Nikotin.

(Rend. R. Acc. Lincei. Classe di scienze fisiche etc. Vol. I, 2. Sem., p. 332.)

VI. F. Zecchini:

Über das Brechungsvermögen des Phosphors.

1. Brechungsvermögen des freien Phosphors und seine Verbindungen mit den monovalenten Elementen oder Gruppen.

Dr. F. Zecchini hat mittels Pulfrichs Totalrefraktometers und des Spektrometers bezüglich der Linie *D* die folgenden Verbindungen des Phosphors untersucht: Triäthylphosphin, Tetraäthylphosphoniumjodid (wässerige Lösung), Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid (Lö-

sung in CS_2), Phosphoroxychlorid, Phosphorsulfochlorid (von Nasini und Costa studiert), Phosphortribromid, Phosphorbijodid (Lösung in CS_2). Der Autor prüfte auch das ebullioskopische Verhalten des Phosphorbijodids in den Lösungen von Schwefelkohlenstoff und fand, dass das Molekulargewicht der doppelten Formel P_2J_4 entspricht. Ausserdem hat der Autor die Werte berechnet und ausgeführt, betreffend die Experimente Gladstones und Damiens „über den festen und flüssigen Phosphor", Gladstones „über den Phosphor in Lösungen von Schwefelkohlenstoff", Le Roux' „über den gasförmigen Phosphor", Dulongs „über das gasförmige" und Bleekrodes „über das flüssige Phosphin PH_3". Die Werte, die man für die Atomrefraktionen des Phosphors erhält, würden die folgenden sein, wenn man die Refraktionskonstanten von Zecchini für die Formel n und die von Conrady für die Formel n^2 annimmt.

	Linie D	
	Formel n	Formel n^2
Fester Phosphor (Gladstone)	18·68	—
Flüssiger „ „	18·89	—
Fester und flüssiger Phosphor [(Mittel)-Damien]	18·68	9·10
Phosphorwasserstoff PH_3 gasförmiger	13·75	8·63
Phosphorwasserstoff PH_3 flüssiger	13·75	7·81
Triäthylphosphin $(C_2H_5)_3P$	17·24	9·47
Tetraäthylphosphoniumjodid $(C_2H_5)_4PJ$	18·24	10·29
Phosphortrichlorid PCl_3	14·89	8·32
Phosphorpentachlorid PCl_5	16·65	8·81
Phosphoroxychlorid $POCl_3$ O''	8·92	4·97
Phosphoroxychlorid $POCl_3$ O'	9·60	5·73
Phosphorsulfochlorid $PSCl_3$	13·95	7·47
Phosphortribromid PBr_3	20·01	9·72
Phosphorbijodid P_2J_4	24·12	9·72

Die Resultate, welche der Autor aus dieser ersten Note deduziert, sind die folgenden:

Das Brechungsvermögen des Phosphors variiert sehr mit dem Variieren der Elemente, mit denen er verbunden ist, wenn auch der Typus der Kombination derselbe bleibt.

Im Phosphorwasserstoff hat man geringere Werte als in Halogenverbindungen desselben Typus (Analogie mit dem Verhalten des Schwefelwasserstoffs nach Nasini und Costa).

Im Tetraäthylphosphoniumjodid ist das molekulare Brechungsvermögen grösser als die Summe der des Triäthylphosphins und des Äthyljodids: eine Thatsache analog der von Nasini und Costa für die Sulfine, Thetine und Betaïne beobachteten.

In einigen Fällen übt das Variieren der Kombinationsform keinen grossen Einfluss auf die Brechung des Phosphors (Tri- und Pentachlorid): im Gegensatz dazu hat man im Phosphoroxychlorid, welches dem Kombinationstypus des Pentachlorid angehört, einen übermässig kleinen Wert des Phosphors.

Die Formel mit n ist wesentlich konstitutiver als die Formel mit n^2.

(Rend. R. Acc. Lincei. Classe di scienze fisiche etc. Vol. I, 2. Sem., p. 433.)

VII. F. Zecchini:

Über das Brechungsvermögen des Phosphors.

2. Brechungsvermögen der Phosphorsäuren und ihrer Natriumsalze.

Der Autor untersucht die Lösung des Brechungsvermögens für die Linie D der folgenden Salze: neutrales, einfach saures, zweifach saures Natriumorthophosphat, Natriumhexametaphosphat, Natriumpyrophosphat, Natriumphosphit und Hypophosphit, der phosphorigen und der Pyrophosphorsäuren; er berichtet dann über die Resultate Gladstones „über die phosphorige und die Metaphosphorsäure“ und Thorpes und Tuttons „über das Oxyd P_4O_6“. In allen diesen Verbindungen hat der Phosphor ein sehr niedriges Brechungsvermögen, so dass, wenn man die für den Phosphor in der vorhergehenden Note gefundenen Werte in Betracht zieht, man sagen kann, dass seine Atomrefraktion in runden Ziffern für die Formel n zwischen 4 (in H_3PO_4) und 20 (Phosphorbromid und -jodid) und für die Formel n^2 zwischen 2 und 10 variiert. Das grösste Brechungsvermögen in den bis jetzt studierten Sauerstoffverbindungen scheint der Phosphor im Oxyd P_4O_6 zu haben, woraus man die Ziffern 9·71 (n) und 5·33 (n^2) ableiten würde, wenn man für die Atomrefraktionen des Wasserstoffs und Sauerstoffs die aus der Erfahrung direkt gegebene annimmt: man hat ungefähr dieselben Werte wie im Oxychlorid. Der optische Wert des Phosphorsäureanhydrids scheint nicht derselbe zu sein, wenn er aus den Salzen oder aus den Säuren abgeleitet wird; der aus den Säuren abgeleitete ist höher; man würde den grössten Wert haben, wenn man ihn aus Pyrophosphorsäure ableiten würde. Über diesen Gegenstand aber behält sich der Autor vor, weitere Experimente zu machen. Aus dem Natriumphosphit würde man für das Anhydrid P_2O_3 die Ziffern 21·43 (n) und 14·25 (n^2) erhalten; aus der phosphorigen Säure 26·04 (n) und 15·17 (n^2). Thorpe und Tutton erhielten 61·60 (Formel n, mithin 30·80 für P_2O_3) und 35·79 (Formel n^2, 17·89 für P_2O_3).

(Rend. R. Acc. Lincei. Classe di scienze fisiche etc. Vol. II, 1. Sem., p. 31.)

VIII. A. Ghira:

Kryoskopisches Verhalten einiger Acetate schwacher Basen.

Dr. A. Ghira hat das kryoskopische Verhalten der Anilin-, Pyridin-, Nikotin-, Chinolin-, Diisoamylamin-, Diisobutylamin-, Propylamin-, Allylamin-Acetate in wässeriger Lösung und der Anilin-, Pyridin-, Diäthylanilin-, Nikotin-, Chinolin-, Diisoamylamin-Acetate in benzolischer Lösung studiert. Die Acetate wurden vorbereitet, indem man miteinander im Molekular-Verhältnis Eisessigsäure und die reine Base mischt. Im Wasser verhielten sich alle studierte Acetate fast in derselben Weise, und die Ziffern, die man für die Molekular-Erniedrigung hat, sind nicht sehr verschieden untereinander, sind aber auch nicht sehr verschieden von jenen, die man für die Acetate von starken Basen (Natrium- und Kaliumhydrat) hat, die von Raoult studiert worden sind. Im Benzol dagegen bemerkt man sehr starke Unterschiede, und fast immer hat man viel höhere Ziffern als die theoretischen. Das Nikotin-Acetat giebt fast normale Werte, während das Anilin-Acetat in verdünnter Lösung sich beinahe genau verhält, wie eine Mischung von Anilin, welches eine normale Erniedrigung giebt, und Essigsäure, welche, wie bekannt ist, eine Erniedrigung zur Hälfte der normalen giebt.

(Rend. R. Acc. Lincei. Classe di scienze fisiche etc. Vol. II, 1. Sem., p. 187.)

Über das Erstarren verdünnter Lösungen von Antimon in Zinn.

Ein Beitrag zur Lehre von den „festen Lösungen".

Von

F. W. Küster.

(Mit 1 Textfigur.)

In ihrer Arbeit über „das Molekulargewicht von Metallen in Lösung"[1]) teilten Heycock und Neville die bemerkenswerte Thatsache mit, dass die Erstarrungspunkte verdünnter Lösungen von Antimon in Zinn höher liegen, als die des reinen Zinns. Während sie dieser Erscheinung zunächst ohne Erklärung gegenüberstanden, glauben sie später[2]) letztere gefunden zu haben in der Annahme, dass die beim Erstarren des fraglichen Schmelzflusses zunächst auftretende Ausscheidung eine „feste Lösung" im Sinne van't Hoffs[3]) sei, und zwar eine Lösung von grösserer Konzentration, als die ursprüngliche Schmelze.

Dass die hier gemachte Voraussetzung der grösseren Konzentration der zuerst auftretenden Krystalle wirklich erfüllt ist, hatte inzwischen A. van Bijlert[4]) durch eine unter Leitung van't Hoffs ausgeführte Experimentaluntersuchung darzuthun gesucht, mir scheint es jedoch, dass sowohl die Resultate van Bijlerts, soweit sie hier in Betracht kommen, als auch die darauf gestützten Schlussfolgerungen der genannten Forscher zu mancherlei Einwänden Veranlassung gäben.

Veranlasst durch die von Heycock und Neville gemachten Angaben, untersuchte van Bijlert die Zusammensetzung derjenigen Krystalle, welche sich zunächst abschieden, als er in einem Tiegel eine Schmelze aus etwa 5 Teilen Antimon und 95 Teilen Zinn langsam erstarren liess[5]). Da es nun nicht möglich war, die fraglichen Krystalle

---

[1]) Journ. of the Chem. Soc. Trans. 1890, 376—393.
[2]) Journ. of the Chem. Soc. Trans. 1892, 888—914.
[3]) Diese Zeitschr. 5, 322—339. 1890.
[4]) Diese Zeitschr. 8, 343—366. 1891.
[5]) Diese Zeitschr. 8, 360ff. 1891.

behufs der Analyse vollständig von den noch flüssigen Anteilen zu trennen, wandte van Bijlert einen sinnreichen Kunstgriff an, indem er nämlich der Schmelze eine dritte Substanz — Silber — zusetzte, die im Lösungsmittel eine normale Gefrierpunktserniedrigung hervorruft, also mit der ersten Krystallisation nicht zur Ausscheidung gelangt. Findet man nun nichtsdestoweniger in der von der Mutterlauge getrennten „Krystallmasse" diese dritte Substanz, so kann dieselbe offenbar nur aus der den Krystallen anhaftenden Mutterlauge herstammen, und ihre Menge muss direkt die Zusammensetzung der „Krystallmasse" nach ihren Bestandteilen an Krystallen und an Mutterlauge ergeben, so dass ein Weg gefunden ist, die thatsächliche Zusammensetzung der Krystalle zu ermitteln. Nach van Bijlert enthielten nun:

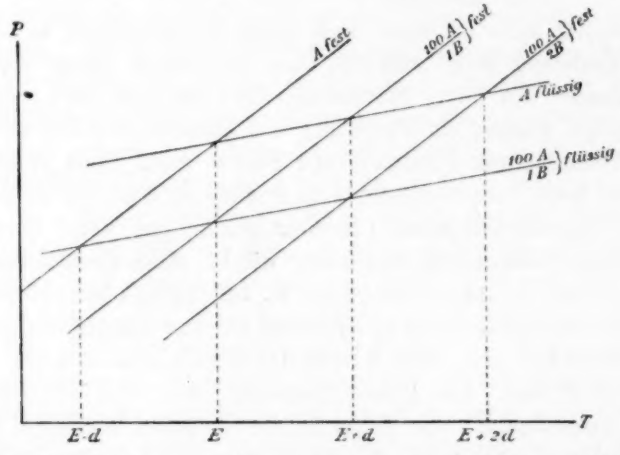
die „Krystallmasse"	4·98 %	Antimon
die Mutterlauge	4·65 „	„
die Krystalle	6·3 „	„

Dieses Resultat kann ich denn doch kaum für zuverlässig halten. Eine einfache Rechnung zeigt nämlich, dass auf Grund dieser Zahlen die „Krystallmasse" aus 80 % Mutterlauge und aus nur 20 % Krystallen hätte bestehen müssen, ein Verhältnis, das auch bei der allerunvollkommensten Trennung von Flüssigem und Festem wohl kaum denkbar erscheint. Es wäre zum wenigsten sehr erwünscht, dass ein Versuch, der zu einem so unwahrscheinlichen Resultat geführt hat, unter zweckmässiger gewählten Bedingungen wiederholt würde. Eine Versuchsanordnung z. B., wie ich sie in dieser Zeitschrift **8**, 585 (1891) beschrieben habe, dürfte eine sehr vollkommene Trennung der zuerst auftretenden, langsam entstehenden und noch kleinen Krystallisation von der Mutterlauge gewährleisten. Ich glaube demnach, dass man einstweilen die oben als Prozentgehalt der Krystalle, an Antimon gegebene Zahl 6·3 als unzuverlässig, und zwar als viel zu gross[1]) betrachten darf. Aber selbst wenn diese Zahl nicht zu gross wäre, so dürfte sie doch immer noch viel zu klein sein, um die von Heycock und Neville gemachten Beobachtungen in deren Sinne befriedigend zu erklären — wie folgende Betrachtung zeigen soll. Löst man 1 Grammatomgewicht irgend eines Metalles in 100 Grammatomgewichten Zinn, so liegt der Erstarrungspunkt dieser Lösungen durchschnittlich um 2·7 ° unter dem Erstarrungspunkte des Zinns[2]), für den Fall, dass das Gefrieren normal verläuft,

[1]) Ich halte etwa 5·3 für die richtige Zahl.

[2]) Journ. of the Chem. Soc. Trans. 1892, 911. Bei der Berechnung des Durchschnittes habe ich die für Aluminium und Indium gegebenen Werte, als augenscheinlich abnorm, unberücksichtigt gelassen.

also reines Lösungsmittel zur Abscheidung gelangt. Ist letzteres aber nicht der Fall, sondern friert eine „feste Lösung“ aus, so liegt bekanntlich der Erstarrungspunkt höher, als der für normalen Verlauf berechnete, ja er kann höher liegen, als der des Lösungsmittels selbst[1]). Man darf nun annehmen, dass eine verdünnte Lösung sehr nahe den Erstarrungspunkt des reinen Lösungsmittels zeigen wird, wenn eine „feste Lösung“ von der nämlichen Zusammensetzung wie das Flüssigbleibende zur Abscheidung gelangt, vorausgesetzt natürlich, dass der molekulare Zustand des Gelösten in fester und flüssiger Lösung der nämliche ist, dass also das Teilungsverhältnis auch für andere Konzentrationen gewahrt bleibt[2]). Hierauf darf man weiter schliessen, dass bei Konzentrationssteigerung der „festen Lösung“ auch der Gefrierpunkt der Lösung zunächst noch proportional heraufgehen wird — gleichen molekularen Zustand des Gelösten in beiden Lösungen vorausgesetzt.



Krystallisiert also aus einer einprozentigen flüssigen Lösung eine einprozentige feste Lösung aus, so wird der Erstarrungspunkt des reinen Lösungsmittels zur Beobachtung gelangen; scheidet sich aber eine zweiprozentige feste Lösung aus der einprozentigen flüssigen ab, so muss sich ein Erstarrungspunkt ergeben, der so viel über dem Schmelzpunkt des Lösungsmittels liegt, als der Gefrierpunkt der normal erstarrenden Lösung darunter. Die beistehende Figur stellt diese nahe liegende Annahme in üblicher Weise graphisch dar.

[1]) van't Hoff, Diese Zeitschr. **5**, 322. 1890.

[2]) Als Stütze könnte man vielleicht die Thatsache anführen, dass Lösungen verschiedener Konzentration von Thallium in Blei homogen mit dem Schmelzpunkte des Bleies erstarren. Vergl. Journ. of the Chem. Soc. Trans. 1892, 910 und 914.

Als Abscissen sind die Erstarrungstemperaturen, als Ordinaten die Dampfdrucke der fraglichen Lösungen von B in A eingetragen. E ist der Schmelzpunkt des reinen Lösungsmittels, d die normale Depression der Lösung von 1 B in 100 A.

Mit Hilfe dieser Entwicklungen lässt sich nun ermitteln, wie gross wohl die Konzentration der aus der van Bijlertschen Legierung auskrystallisierenden „festen Lösung" hätte sein müssen, um die von Heycock und Neville beobachteten Erscheinungen herbeizuführen.

Die genannten Forscher geben an, dass der Schmelzpunkt des Zinns, wenn auf je 100 Atome desselben 1 Atom Antimon hinzugegeben wird, um 2·4° heraufgeht, und zwar bleibt diese Atomerhöhung für sechs untersuchte Lösungen verschiedener Konzentration sehr nahe dieselbe, so dass gleicher molekularer Zustand des Antimons in den verschiedenen flüssigen und festen Lösungen garantiert ist. Aus dieser Erhöhung würde nun folgen, dass die auskrystallisierende „feste Lösung" etwa $1 + \frac{2{\cdot}4}{2{\cdot}7} = 1{\cdot}9$ Atome Antimon auf 100 Atome Zinn enthalten müsste, so dass das Verteilungsverhältnis des Antimons zwischen dem festen und dem flüssigen Zinn gleich 1·9 zu setzen wäre. Dieser Verteilungskoëffizient muss sich nun nach dem Henryschen Gesetz wegen des gleichen molekularen Zustandes auch bei der von van Bijlert untersuchten Lösung wiederfinden[1]). Die aus der fraglichen, etwa fünfprozentigen Legierung zur Abscheidung gelangende erste Krystallisation müsste dann etwa 8·9 Atome Antimon auf 100 Atome Zinn enthalten, also ganz bedeutend mehr, als van Bijlert gefunden hat; und doch sahen wir, dass die von diesem angegebene Zahl sehr wahrscheinlich schon bedeutend zu gross ist![2])

Der Versuch, die fraglichen ersten Krystallisationen aus der Antimon-Zinn-Schmelze als „feste Lösungen" im Sinne van't Hoffs aufzu-

---

[1]) Ein solcher Verteilungskoëffizient dürfte wohl bei verdünnten Lösungen nie zur Beobachtung gelangen, da doch im allgemeinen die Fähigkeit zur Auflösung bei Flüssigkeiten grösser sein dürfte, als bei festen Körpern (vergl. van't Hoff, Diese Zeitschr. **5**, 333. 1890).

[2]) Es mag hier darauf hingewiesen werden, dass der Entscheid sehr leicht gewesen wäre, ob die Legierung thatsächlich so inhomogen erstarrt, wie es das Resultat van Bijlerts oder gar die oben durchgeführte Betrachtung fordert; denn in diesem Falle musste die Temperatur während des fortschreitenden Erstarrungsprozesses sehr rasch sinken. Erstarrt die Schmelze aber, wie ich anzunehmen geneigt bin, ziemlich homogen, so muss die Temperatur lange einigermassen konstant bleiben (vgl. Diese Zeitschr. **5**, 604. 1890).

fassen und aus ihrer Zusammensetzung die betreffenden Abscheidungstemperaturen herzuleiten, muss demnach als gescheitert angesehen werden.

Ich glaube nun die beobachteten Erscheinungen voll erklären zu können durch die Annahme, dass sich beide Elemente aus gemischtem Schmelzfluss als isomorphe Mischung abscheiden, deren Zusammensetzung bestimmt ist durch die Mengenverhältnisse der beteiligten Metalle. Die beobachteten „Erstarrungstemperaturen der Lösung" wären dann nichts als die Schmelzpunkte der zur Abscheidung gelangenden isomorph gemischten Antimon-Zinn-Krystalle, berechenbar — wie alle Eigenschaften isomorpher Gemische — mit Hilfe der Gesellschaftsrechnung aus den Schmelzpunkten der Komponenten, wenn auch bis zu einem gewissen Grade beeinflusst durch den Mangel absoluter[1]) Isomorphie.

Es wäre nun zunächst zu untersuchen, wie verträgt sich die Annahme von Isomorphie zwischen Antimon und Zinn mit dem, was wir über diese Elemente wissen. Während vom Antimon zweifellos feststeht, dass es bei seiner Schmelztemperatur in Rhomboëdern krystallisiert, die dem Würfel sehr nahe stehen, wissen wir vom Zinn eigentlich nur, dass die beim Erstarren aus der Schmelze entstehenden Krystalle für gewöhnliche Temperatur labil sind, so dass sie durch Übergang in eine stabilere Form häufig sogar zu einem feinen Krystallpulver zerfallen[2]). Die Angaben über die Form der aus der Schmelze erhaltenen Krystalle gehen weit auseinander; während sie früher allgemein als rhomboëdrisch bezeichnet wurden, werden sie später für quadratisch, regulär und rhombisch erklärt, so dass die Wahrscheinlichkeit sehr gross ist, dass auch hier dem Würfel sehr nahe stehende Rhomboëder vorliegen, gerade wie beim Antimon.

Was nun die physikalischen Eigenschaften von Zinn und Antimon anlangt, so findet man da bei Zimmertemperatur allerdings wenig Ähnlichkeit, desto mehr aber — und darauf kommt es hier allein an — bei der Temperatur, wo die Krystallisation aus dem Schmelzfluss erfolgt; denn während Zinn bei 100° noch äusserst weich, dehnbar und biegsam ist, wird es bei 200° so spröde und hart, dass es durch Schlag oder Fall leicht zerspringt — ganz wie Antimon, mit welchem es eben isomorph geworden ist, indem die Moleküle eine für die höhere Tepmeratur stabilere Gleichgewichtslage annahmen.

---

[1]) Von absolut isomorphen Verbindungen erwarte ich, dass sie sich in ihren Mischkrystallen genau in dem Mengenverhältnis finden, in welchem sie in der Lösung resp. Schmelze vorhanden sind.

[2]) Vgl. z. B. Berl. Ber. **2**, 112 und 540; Journ. für prakt. Chem. (2) **19**, 322; Wied. Ann. **2**, 304.

Ich will jetzt dazu übergehen, die Erstarrungspunkte der von Heycock und Neville untersuchten Legierungen[1]) aus den Schmelztemperaturen der Komponenten zu berechnen, unter der Voraussetzung, dass die Krystallausscheidung ein isomorphes Gemisch von der Zusammensetzung der Schmelze sei. Die Forscher geben den Schmelzpunkt des von ihnen benutzten Zinns zu 231·54° an, der des Antimons aber liegt etwa 200° höher. Die Zusammensetzung der untersuchten Gemische wollen wir hier durch die Zahl n ausdrücken, welche angiebt, wie viel Atome Antimon auf 100 Atome der Legierung kommen. Zur Berechnung der fraglichen Erstarrungspunkte dient dann die Formel

$$E = 231{\cdot}54 + n.\frac{200}{100}.$$

Die folgende Übersicht stellt die berechneten Werte von E mit den wirklich beobachteten zusammen:

	Sn = 118·1	*Sb* = 120·3	n	E berechnet	E beobachtet	Diff.	$\frac{200}{100}n$	$\frac{100}{200}\cdot\frac{\text{Diff.}}{n}$
1	400	—	0	231·54	231·54	—	—	—
2	—	0·1437	0·035[2])	231·61	231·67	0·06	0·070	0·857
3	—	0·3077	0·075	231·69	231·75	0·06	0·150	0·400
4	—	2·409	0·588	232·71	233·05	0·34	1·176	0·289
5	—	4·578	1·111	233·76	234·23	0·47	2·222	0·212
6	—	7·522	1·813	235·16	235·8	0·64	3·626	0·177
7	—	10·649	2·547	236·63	237·32	0·69	5·094	0·135
8	2287·4	114·6	4·688	240·92	—	—	—	—

Die Differenzen zwischen den beobachteten und den berechneten Werten sind nicht grösser, als sie bei anderen, vollständig untersuchten isomorphen Reihen beobachtet wurden[3]), ja, sie sind in Hinsicht auf den grossen Schmelzpunktunterschied der Komponenten von 200° sogar klein zu nennen, streben auch augenscheinlich einem Maximum zu, wie der Verlauf des Quotienten $\frac{\text{Diff.}}{2n}$ zeigt. Eben diese Differenzen deuten nun aber auch darauf hin, dass die fraglichen Schmelzflüsse nicht ganz homogen erstarren, dass sich vielmehr auch hier das Bestreben der höher schmelzenden Komponente zeigt, verhältnismässig reichlicher in die erste Krystallisation überzugehen[4]).

[1]) Journ. of the Chem. Soc. Trans. 1890, 387.

[2]) Die analoge Zahl ist bei Heycock und Neville durch Druckfehler arg entstellt. [3]) Siehe z. B. Diese Zeitschr. 8, 590. 1891.

[4]) Diese Zeitschr. 8, 600. 1891.

Marburg an der Lahn, chem. Institut, Juli 1893.

Die Dissociation des Wassers.

(Zweite Mitteilung.)

Von

J. J. A. Wijs.

Schon am Schluss meiner ersten diesbezüglichen Mitteilung[1]) wurde bemerkt, dass für die dort auf Grund der Verseifungsgeschwindigkeit berechnete Dissociation des Wassers $0{\cdot}1 \times 10^{-7}$ eine bedeutende Zunahme in Aussicht stünde. Diese Bemerkung rührte daher, dass schon damals durch eine genauere Überlegung der Verhältnisse die Notwendigkeit einer Geschwindigkeitsabnahme, in der ersten Periode der Verseifung durch reines Wasser, sich herausgestellt hatte, welche die erhaltene Zahl sehr bedeutend vergrössern kann.

Jetzt, wo es gelungen ist diese auffallende Geschwindigkeitsabnahme auch experimentell zu erkennen und dadurch ein viel genaueres Resultat zu erzielen, sei darüber näher berichtet.

Die zu erwartende Geschwindigkeitsabnahme lässt sich durch die folgende Überlegung voraussehen und dann der Grösse nach leicht mathematisch berechnen.

Notwendigkeit eines Geschwindigkeitminimums. Denkt man sich absolut reines Wasser, wovon ein sehr kleiner Teil in die Ionen OH und H gespalten ist, und bringt man in das Wasser absolut reines Methylacetat, so wird durch die verseifende Wirkung dieser beiden Ionen aus dem Methylacetat Essigsäure frei werden. Diese Essigsäure wird sich natürlich grösstenteils in Ionen spalten. Nun bleibt immer das Produkt der Konzentration der H-Ionen und der der OH-Ionen konstant. Die Anzahl OH-Ionen nimmt also ab, sobald die geringste Spur Essigsäure frei wird. Weil nun, wie es die Vergleichung der Verseifungsgeschwindigkeiten durch Alkalien (z. B. KOH) und Säuren (z. B HCl) zeigt, ein OH-Ion viel (ungefähr 1400 mal) stärker verseifend wirkt als ein H-Ion, wird dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit abnehmen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 492.

Wenn nachher eine relativ grosse Quantität Essigsäure frei geworden ist, und zwar so viel, dass die Anzahl OH-Ionen so klein geworden ist, dass man deren verseifende Wirkung im Verhältnis zu den jetzt sehr zahlreichen H-Ionen vernachlässigen kann, so wird natürlich die Verseifungsgeschwindigkeit immer grösser werden, weil immer mehr Essigsäure, somit immer mehr H-Ionen entstehen. Die Verseifungsgeschwindigkeit nimmt also ab in der ersten Periode und nimmt zu in einer späteren. Es muss also irgendwo ein Minimum dieser Geschwindigkeit bestehen. Das Minimum wird natürlich dann erreicht, wenn 1400 H-Ionen entstehen in derselben Zeit, wo ein OH-Ion verschwindet.

Mathematische Bestimmung der Minimalgeschwindigkeit. Dies lässt sich auch leicht auf mathematischem Wege beweisen.

Nennt man C die Konzentration des Esters, C_{OH} die der OH-Ionen, C_H die der H-Ionen, k_1 die Konstante der Verseifung durch OH-Ionen, k_2 die der Verseifung durch H-Ionen, so ist

$$-\frac{dC}{dt} = C(k_1 C_{OH} + k_2 C_H)$$

oder wenn man schreibt $\frac{k_1}{k_2} = p$,

$$-\frac{dC}{dt} = k_2 C(p C_{OH} + C_H).$$

Man kann C rechts vom $=$ konstant nehmen, denn bei meinen Untersuchungen wird z. B. von dem Ester im ganzen nur $^1/_{3000}$ zersetzt und während jenes Teiles des Experimentes, der zur Berechnung nötig ist, etwa $^1/_{30000}$.

Ich kann also schreiben: die Verseifungsgeschwindigkeit $=$

$$S = -\frac{dC}{dt} = C_1 k_2 (p C_{OH} + C_H)$$

und

$$\frac{dS}{dt} = \left(p\frac{dC_{OH}}{dt} + \frac{dC_H}{dt}\right) C_1 k_2 .$$

S ist also ein Minimum für

$$p\frac{dC_{OH}}{dt} + \frac{dC_H}{dt} = 0,$$

oder

$$p\frac{dC_{OH}}{dt} = -\frac{dC_H}{dt}.$$

Weiter ist $C_H . C_{OH} = k$,

also

$$\frac{dC_H}{dt} \cdot C_{OH} = -\frac{dC_{OH}}{dt} \cdot C_H$$

oder $$\frac{C_H}{C_{OH}} = -\frac{\frac{dC_H}{dt}}{\frac{dC_{OH}}{dt}}.$$

Bei den Minimumumständen ist demnach $\frac{C_H}{C_{OH}} = p$.

Ist die Minimumgeschwindigkeit erreicht, so giebt es also 1400 *H*-Ionen gegen 1 *OH*-Ion. Es müssen somit 1399 $C_2H_3O_2$-Ionen anwesend sein. Die Konzentration der Wasser-Ionen ist also nur $^1/_{1400}$ von derjenigen der Essigsäure.

Konstantes Verhältnis zwischen Minimal- und Anfangsgeschwindigkeit. Berechnen wir jetzt das Verhältnis zwischen Anfangs- und Minimumgeschwindigkeit.

Beim Anfang ist

$$C_{OH} = C_H = \sqrt{k}.$$

Die Anfangsgeschwindigkeit ist also

$$S_0 = k_2 C_1 (p+1)\sqrt{k}.$$

Bei der Minimumgeschwindigkeit ist

$$\frac{C_H}{C_{OH}} = p, \qquad C_H . C_{OH} = k,$$

also $$C_H = \sqrt{kp}, \qquad C_{OH} = \sqrt{\frac{k}{p}}$$

und $$S_{min} = k_2 C_1 \left(p\sqrt{\frac{k}{p}} + \sqrt{kp}\right) = 2 k_2 C_1 \sqrt{kp},$$

wodurch $$\frac{S_0}{S_{min}} = \frac{k_2 C_1 (p+1)\sqrt{k}}{2 k_2 C_1 \sqrt{kp}} = \frac{p+1}{2\sqrt{p}}.$$

Da nun

$$p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{11{\cdot}00}{0{\cdot}008} = 1375,$$

so ist $$\frac{S_0}{S_{min}} = \frac{1376}{2\sqrt{1375}} = 18{\cdot}6.$$

Die Anfangsgeschwindigkeit ist 18·6mal grösser als die Minimumgeschwindigkeit.

Dieses Verhältnis ist also unabhängig von der Dissociationskonstante des Wassers, unabhängig von der Konzentration der Ester und unabhängig von dem Dissociationsgrade der freigewordenen Essigsäure.

Bestimmung der Dissociation des Wassers aus der Minimumgeschwindigkeit. Aus der Anfangsgeschwindigkeit kann natürlich unmittelbar die Grösse der Ionenspaltung des Wassers bestimmt werden; indem nun diese Anfangsgeschwindigkeit nur einen unendlich kleinen Augenblick besteht und also nicht unmittelbar bestimmt werden kann, bleibt die Minimumgeschwindigkeit praktisch während einiger Zeit konstant und kann also dazu dienen, die Anfangsgeschwindigkeit zu finden.

Um einen Begriff von der Zeit zu haben, während welcher die Minimumgeschwindigkeit konstant bleibt, und in wie viel Zeit nach der Mischung das Minimum sich einstellt, habe ich, in der Annahme, dass die Essigsäure immer total dissociiert bliebe, den Verlauf der Verseifung auf diese Weise berechnet:

$$-\frac{dC}{dt} = k_2 C_1 (p C_{OH} + C_H) \qquad \text{(I)}$$

$$C_{OH}.C_H = k \qquad \text{(II)}$$

$$C_H = C_{OH} + (C_1 - C) = C_{OH} + z, \qquad \text{(III)}$$

worin C_1 = die Anfangskonzentration des Esters und $C_1 - C = z$, die zersetzte Estermenge also die Essigsäure-Konzentration.

Aus (II) und (III) folgt

$$C_{OH} = -\tfrac{1}{2} z + \sqrt{k + \tfrac{1}{4} z^2}$$

$$C_H = \tfrac{1}{2} z + \sqrt{k + \tfrac{1}{4} z^2} \qquad \text{und also}$$

$$S = -\frac{dC}{dt} = k_2 C_1 [\tfrac{1}{2} z (1-p) + (p+1)\sqrt{k + \tfrac{1}{4} z^2}]. \qquad \text{(IV)}$$

Wählt man als Zeiteinheit die Minute, als Einheit der Konzentration die Normale, so ist $k_2 = 0{\cdot}008$ [1]) und $p = 1400$ und nimmt man $C_1 = 0{\cdot}313$ (also ungefähr $^1/_3$-normal), dann wird

$$S = -\frac{dC}{dt} = \frac{dz}{dt} = \frac{1}{400} [1401\sqrt{k + \tfrac{1}{4} z^2} - 1399].$$

Giebt man nun $\frac{1}{2} z$ die aufeinander folgenden Werte 0, $\frac{1}{10}\sqrt{k}$, $\frac{1}{4}\sqrt{k}$ u. s. w. So lassen sich daraus aufeinander folgende Werte für S berechnen.

---

[1]) Ostwald hat (Journ. für prakt. Chem. **28**, 449) die Verseifungskonstante bei 25° für $^2/_3$-norm. *HCl* und mit Briggschen statt natürlicher Logarithmen gefunden 0·002. Also für normales *HCl* und natürliche Logarithmen 0·0069. In $^2/_3$-norm. *HCl* ist die Konzentration der *H*-Ionen 0·865mal die der Säure, also ist $k_2 = \frac{0{\cdot}0069}{0{\cdot}865} = 0{\cdot}008$.

Denkt man sich nun, dass S konstant bleibt während jeder Periode (z. B. von $^1/_2 z = 0$ bis $^1/_2 z = {}^1/_{10}\sqrt{k}$, von $^1/_2 z = {}^1/_{10}\sqrt{k}$ bis $^1/_2 z = {}^1/_4\sqrt{k}$ u. s. w.), so kann man auch die Zeitdauer von jeder Periode und zwar ohne Kenntnis vom Werte von k berechnen.

Folgende Tabelle zeigt diese Berechnung.

$^1/_2 z$	Δz	S	$^1/_2(S_1 + S_2)$	$\Delta t = \frac{\Delta z}{^1/_2(S_1 + S_2)}$	$t = \Sigma \Delta t$
0		$3{\cdot}50\ \sqrt{k}$	$3{\cdot}33\ \sqrt{k}$	0·06	0
$^1/_{10}\sqrt{k}$	$0{\cdot}2\sqrt{k}$	3·16 „	2·95 „	0·10	0·06
$^1/_4$ „	0·3 „	2·74 „	2·45 „	0·20	0·16
$^1/_2$ „	0·5 „	2·16 „	1·81 „	0·55	0·36
1 „	1 „	1·46 „	1·14 „	3·5	0·91
3 „	4 „	0·822 „	0·571 „	10·5	4·41
6 „	6 „	0·320 „	0·279 „	21·4	14·9
9 „	6 „	0·238 „	0·222 „	27·0	36·3
12 „	6 „	0·206 „	0·199 „	30·3	63·3
15 „	6 „	0·192 „	0·190 „	31·6	93·6
18 „	6 „	0·188 „	0·188 „	31·9	125·2
21 „	6 „	0·189 „	0·191 „	31·4	157·1
24 „	6 „	0·193 „	0·197 „	30·5	188·5
27 „	6 „	0·200 „	0·37 „	395	219·0
100 „	146 „	0·54 „	0·79 „	254	614
200 „	200 „	1·04 „	1·77 „	339	868
500 „	600 „	2·50 „	3·00 „	133	1207
700 „	400 „	3·50 „			1340

Hierin ist also

Δz die in jeder Periode gebildete Säuremenge,
S die aus der Formel (IV) berechnete Geschwindigkeit,
$^1/_2(S_1 + S_2)$ die mittlere Geschwindigkeit während jeder Periode,
Δt die Dauer jeder Periode in Minuten,
t die Zeit in Minuten vom Anfange der Reaktion.

Da natürlich die Essigsäure stets weniger dissociiert ist, je nachdem die Konzentration zunimmt, sind die letzten Werte für die Geschwindigkeiten zu gross, für die Zeiten zu klein.

Hieraus ergiebt sich, dass schon eine Stunde nach der Mischung eine Geschwindigkeit erreicht ist, die nur um wenige Prozente abweicht von der Minimumgeschwindigkeit, und dass die Geschwindigkeit während etwa $2^1/_2$ Stunden innerhalb derselben Grenzen konstant bleibt, also sehr günstig für den Versuch.

Diese Zeiten sind aus der Berechnung hervorgegangen, unabhängig von k. Nimmt man aber nicht mehr an, dass die Essigsäure immer total dissociiert ist, so hört diese Unabhängigkeit auf.

Ausführung der Versuche. Die Frage, auf welche Weise so kleine Quantitäten Essigsäure, mit denen wir es hier zu thun haben, zu bestimmen seien, lässt sich unschwer beantworten.

Nur die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit kann dazu in Betracht kommen. Natürlich darf die ganze Leitfähigkeit nur dann auf Essigsäure umgerechnet werden, wenn die Umwandlung so weit fortgeschritten ist, dass die Ionen des Wassers selbst, im Verhältnis zu denen der Essigsäure, vernachlässigt werden können. Glücklicherweise ist dies schon hinlänglich der Fall im Augenblick, wo die Geschwindigkeit praktisch gleich der Minimumgeschwindigkeit wird.

Ich habe deshalb die gefundene Leitfähigkeit vom ersten Augenblick an immer umgerechnet, als völlig von Essigsäureionen verursacht, und hieraus die Zunahme pro Minute und die Minimumgeschwindigkeit berechnet.

Die auf diese Weise gefundenen Konzentrationen vor dem Minimum sind natürlich zu gross, und zwar umsomehr, je nachdem sie mehr vor dem Minimum gelegen sind. Es ist nicht schwer zu berechnen, wieviel diese Differenz beträgt. Nimmt man jedesmal einen verschiedenen Wert für C_H, so ist daraus C_{OH}, $C_{C_2H_5O_2}$ und $C_{C_2H_4O_2}$ zu berechnen. Aus diesen Werten kann man nun sowohl die Leitfähigkeit und die daraus zu berechnende Essigsäure, als die wirklich anwesende Essigsäure finden. Alsdann ergiebt sich, dass schon, wenn $C_H = 10\sqrt{k}$, die wirklich anwesende Essigsäure ($\sqrt{k} = 0{\cdot}14\ 10^{-6}$) $1{\cdot}52\ 10^{-6}$ beträgt, und die aus der Leitfähigkeit gefundene $1{\cdot}50\ 10^{-6}$, also dieselbe.

Das Experiment wurde nun auf folgende Weise ausgeführt.

Das durch Destillation so viel wie möglich gereinigte Wasser wurde kondensiert in einem kupfernen, inwendig vergoldeten Gefäss in den Thermostat gestellt ($T = 24{\cdot}8°$ konstant innerhalb $0{\cdot}2°$). Nachdem das Wasser die Temperatur angenommen hatte, wurden die Elektroden hineingebracht, wodurch zu gleicher Zeit der Apparat geschlossen war, und der Widerstand bestimmt. Dann wurde der durch Destillation über CaO gereinigte Ester hineingebracht, so dass die Lösung ungefähr $^1/_3$-normal war, die Zeit notiert, gerührt, und jetzt, anfangs in sehr kurzen, nachher in längeren Zwischenräumen, der Widerstand bestimmt.

Das hierzu gebrauchte Wasser war natürlich kein absolut reines. Es fragte sich also, ob man dafür eine Korrektion anbringen müsse, und wenn dies so ist, welche?

Die Verunreinigung, welche eine Erhöhung der Leitfähigkeit zur Folge hat, wird natürlich von fremden Ionen verursacht. Hierbei sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Verunreinigung durch Salze,
2. „ „ Säuren oder Basen,

Für jeden dieser Fälle will ich die gestellte Frage einzeln beantworten.

1. In diesem Fall, wo die Verunreinigung keinen Teil hat an der Verseifung und die Dissociation des Wassers nicht ändert, ist natürlich eine Korrektion (welche besteht in Subtraktion jenes Teiles der Leitfähigkeit, das von den fremden Ionen verursacht wird) gestattet.

2. In diesem Falle hat sich die Dissociation des Wassers wohl geändert durch die Ionen der verunreinigenden Stoffe. Dennoch bleibt stets $C_H . C_{OH} = k$. Wenn ich für einen Augenblick die Ionen nicht in Betracht ziehe, welche den H oder den OH notwendig begleiten müssen, so würde die Verunreinigung gar keine Korrektion nötig machen. Die Minimumgeschwindigkeit würde ebensowohl sich einstellen (nur dann nicht, wenn die Verunreinigung eine Säure wäre, und in solcher Menge, dass schon im Wasser allein $pC_{OH} < C_H^*$), und die daraus zu berechnende Anfangsgeschwindigkeit würde diejenige sein, welche man findet bei reinem Wasser und reinem Ester. Die wirkliche Anfangsgeschwindigkeit wäre grösser gewesen als die berechnete, wenn im Wasser allein $C_{OH} > C_H$, und kleiner, wenn $C_{OH} < C_H$, allein dies thut offenbar nichts zur Sache. Was wir brauchen, ist die Anfangsgeschwindigkeit bei reinem Wasser, das ist also die hier berechnete.

Allein müssen wir den den H oder OH begleitenden Ionen Rechnung tragen. Die dafür anzubringende Korrektion würde natürlich kleiner sein als die sub 1. genannte.

Wahrscheinlich sind unter den Verunreinigungen des Wassers beide Fälle vertreten.

Die Maximumgrösse der Korrektion ist also gleich der Differenz in Leitfähigkeit zwischen dem gebrauchten Wasser und dem absolut reinen Wasser. In meiner Berechnung benutzte ich dazu das reinste Wasser von Kohlrausch.

Nehmen wir jetzt die beiden äussersten Fälle, nämlich entweder gar keine Korrektion oder die sub 1. genannte, so wird offenbar die Wahrheit dazwischen liegen. Bei Berechnung ergiebt sich glücklicherweise, dass diese zwei Werte nicht so weit voneinander entfernt sind, dass die zu bestimmende Minimumgeschwindigkeit dadurch an einer zu grossen Ungewissheit leidet.

Folgende Tabelle giebt die experimentellen Daten und die daraus ohne die erwähnte Korrektion und mit denselben berechneten Geschwindigkeiten.

t	W	$L\ 10^6$	$C\ 10^6$	$\Delta C\ 10^6$	$\frac{\Delta C}{\Delta t}\ 10^6$	$\frac{\Delta C}{\Delta t}\ 10^6$ korr.
2	7331	1364	4·58			
				0·16	0·053	0·047
5	7100	1409	4·74			
				0·21	0·052	0·040
9	6848	1460	4·95			
				0·19	0·048	0·035
13	6658	1502	5·14			
				0·18	0·030	0·025
19	6461	1548	5·32			
				0·23	0·031	0·024
26½	6232	1605	5·55			
				0·28	0·030	0·020
36	6000	1667	5·83			
				0·84	0·028	0·024
66	5299	1877	6·67			
				0·75	0·025	0·020
96	4889	2045	7·42			
				0·98	0·030	0·024
126½	4471	2237	8·34			
				0·98	0·033	0·025
156½	4126	2424	9·32			
				0·79	0·026	0·026
186½	3834	2611	10·11			
				1·00	0·033	0·024
217	3572	2800	11·11			
				0·98	0·033	0·028
247	3342	2992	12·09			
				1·00	0·034	0·030
276½	3155	3170	13·09			
				31·8	0·051	0·045
894½	1331	7513	44·9			
				2·1	0·078	0·078
921½	1291	7746	47·0			
				67·9	0·100	0·095
1596½	737	13563	114·9			
				5·8	0·130	0·112
1641	717	13950	120·7			

Hierin ist:

t die Zeit in Minuten nach der Mischung von Wasser und Ester,

W der gefundene Widerstand,

L die daraus berechnete Leitfähigkeit (die gebrauchten Elektroden gaben in $^1/_{500}$-normaler KCl-Lösung einen Widerstand von 36 Ohm),

C die aus der Leitfähigkeit, wie oben erwähnt, berechnete Konzentration der Essigsäure,

$\frac{\Delta C}{\Delta t}$ die aus dem nicht korrigierten Wert von L berechnete,

$\frac{\Delta C}{\Delta t}$ korr. die aus dem korrigierten Wert von L berechnete Geschwindigkeit.

Die Leitfähigkeit des Wassers allein war $1256 \cdot 10^{-6}$.

Man kann annehmen, dass bei $t = 19$ die Minimumgeschwindigkeit sich eingestellt hat. Der Ester war also nicht absolut frei von Säure.

Vorausgesetzt, dass die Minimumgeschwindigkeit von $t = 19$ bis $t = 186^1/_2$ dauert, so findet man dafür aus dem unkorrigierten Werte für L

$$S_{min} = \frac{10{\cdot}11 - 6{\cdot}58}{167^1/_2}\ 10^{-6} = 0{\cdot}0286.10^{-6}$$

aus dem korrigierten Werte für L

$$S_{min} = 0{\cdot}0236.10^{-6},$$

im Durchschnitt also $0{\cdot}026.10^{-6}$, woraus für die Anfangsgeschwindig-

keit bei reinen Stoffen folgt:

$$18{\cdot}6 \times 0{\cdot}026{\cdot}10^{-6} = 0{\cdot}484.10^{-6}.$$

Die Konzentration wurde nach Beendigung des Experimentes bestimmt und war 0·31-normal. In normaler Esterlösung würde also die Anfangsgeschwindigkeit gewesen sein

$$\frac{0{\cdot}484}{0{\cdot}31}.10^{-6} = 1{\cdot}56.10^{-6}.$$

In meiner ersten Mitteilung fand ich, ohne die anfängliche Geschwindigkeitsabnahme und die spätere Zunahme in Betracht zu ziehen, bei 11° die Geschwindigkeit 0·0000024 pro Stunde, also $0{\cdot}4.10^{-7}$ pro Minute und bei 40° 0·0000075 pro Stunde, also $1{\cdot}25.10^{-7}$ pro Minute. Bei beiden ist, wie aus der Konzentration der Säure ersichtlich, die Minimumgeschwindigkeit schon überschritten.

Berechnung der Dissociation des Wassers. In der Formel

$$S = C_1 (k_1 C_{OH} + k_2 C_H),$$

die für die Anfangsgeschwindigkeit $S_0 = C_1 (k_1 + k_2) \sqrt{k}$ wird, ist also $S_0 = 0{\cdot}484\ 10^{-6}$, während k_2 gegenüber k_1 vernachlässigt werden kann.

Also $$S_0 = C_1 k_1 \sqrt{k}$$

und $$\sqrt{k} = \frac{S_0}{C_1 k_1}.$$

Nun ist die Konstante der Verseifung von Methylacetat durch *KOH* nicht bekannt. Ich habe sie daher bestimmt und gefunden 11·00. Die zur Bestimmung benutzte Lauge hatte eine Anfangskonzentration von $^1/_{150}$-normal, kann also als total dissociiert angesehen werden. Also ist $k_1 = 11{\cdot}00$ und

$$\sqrt{k} = \frac{0{\cdot}484}{0{\cdot}31 \times 11} \cdot 10^{-6} = 0{\cdot}14.10^{-6}.$$

Es liegt auf der Hand, dass man, wo dieser Wert für die Dissociation gefunden ist, die Korrektion für die gefundene Leitfähigkeit nicht begründen muss auf das reinste Wasser von Kohlrausch, sondern aus diesem Wert die Leitfähigkeit des reinen Wassers berechnen und daraus die Korrektion bestimmen muss. Wenn man dies thut, wird man für die Minimumgeschwindigkeit denselben Wert finden, wie mit der jetzt gebrauchten Korrektion.

Vergleichen wir schliesslich den gefundenen Wert mit den von anderen Autoren auf anderem Wege ermittelten und von Herrn Bredig[1])

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 830. Herr B. citiert irrig meinen Wert als $0{\cdot}1 \times 10^{-6}$ statt $0{\cdot}1 \times 10^{-7}$.

zusammengestellten Werten, so sehen wir, dass derselbe am nächsten übereinstimmt mit der unteren Grenze, welche Ostwald aus der elektromotorischen Kraft der Gaskette berechnet hat. Dieser Wert ist $0{\cdot}2.10^{-6}$. Diese Übereinstimmung lässt sich noch verbessern, wenn wir in Ostwalds Rechnung die Konzentration der Wasserstoff-Ionen in normaler Säure (wahrscheinlich Salzsäure) nicht $= 1$, sondern wie aus Kohlrauschs Bestimmungen bei 18° folgt, auf 0·805 rechnen. Bei gleichen Annahmen, wie sie Ostwald macht, finden wir als Grenzen für $\sqrt{k}$ $0.23 - 0{\cdot}09.10^{-6}$.

Auch der von Arrhenius[1]) aus Shields Beobachtungen berechnete Wert ($0{\cdot}1125.10^{-6}$) stimmt hiermit und mit meiner Zahl genügend überein.

Ich beabsichtige den Versuch mit unter grösserer Fürsorge destilliertem Wasser zu wiederholen und hoffe dann die betreffende Konstante mit grösserer Genauigkeit kennen zu lernen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 827.

Amsterdam, August 1893.

Über eine Ableitung des Mendelejeffschen Ausdehnungsgesetzes.

Von

R. Luther.

(Mit 3 Textfiguren.)

Für Flüssigkeiten gelten annähernd folgende Gleichungen:

$$V = V_{p=0} - \gamma P \qquad \text{(I)}$$

bei konstanter Temperatur,

$$P = CT - B, \qquad \text{(II)}$$

wo C und B Konstanten sind[1]).

Differenzieren wir diese beiden Gleichungen

$$\frac{\partial v}{\partial p_t} = -\gamma \quad \text{und} \quad \frac{\partial p}{\partial t_v} = C$$

und setzen wir diese beiden Gleichungen in die thermodynamische Gleichung $\frac{\partial Q}{\partial v_t} = T\frac{\partial p}{\partial t_v}$ ein, so erhalten wir

$$\frac{\partial Q}{\partial p_t} = c\gamma T,$$

d. h. wenn der auf einer Flüssigkeit lastende Druck bei der konstanten Temperatur T um dp zunimmt, so ist die dabei austretende Wärmemenge dQ proportional der Druckänderung und der absoluten Temperatur.

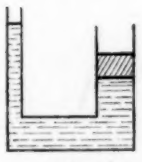


Fig. 1.

Stellen wir uns jetzt einen aus zwei vertikalen kommunizierenden Röhren bestehenden Apparat, der mit Flüssigkeit gefüllt ist, vor. Das Niveau in dem einen Schenkel ist durch den Kolben A heruntergedrückt, wodurch er einen gewissen hydrostatischen Druck erfahren wird. Drücken wir den Kolben um das Volum dv herunter, so wird die Flüssigkeit im anderen Schenkel proportional dv steigen und daher der Druck um adp wachsen, wo a eine Konstante ist, die vom Röhrendurchmesser und dem spezifischen Gewicht abhängt: $dp = adv$.

[1]) Ramsay und Young: Diese Zeitschr. **1**, 433. 1887.

Wir führen jetzt folgenden umkehrbaren Kreisprozess aus.

1. Wir drücken den Kolben um dv hinein, sorgen aber, dass die durch die Drucksteigerung entwickelte Wärmemenge abgeführt wird ($a-b$).

2. Wir drücken weiter hinein, ohne die Wärme abzuführen: die Temperatur steigt auf $T+dT$ ($b-c$).

3. Wir lassen bei der Temperatur $T+dT$ den Kolben steigen ($c-d$) und

4. lassen den Kolben weiter steigen, ohne die Temperatur konstant zu erhalten, wodurch dieselbe wieder auf T sinkt ($d-a$).

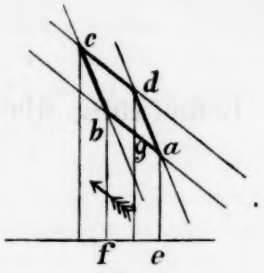


Fig. 2.

Die gewonnene Arbeitsmenge wird durch das von zwei Adiabaten und zwei Isothermen eingeschlossene Viereck $abcd$ repräsentiert.

Seine Fläche ist, wenn wir es in erster Annäherung als Parallelogramm auffassen: $ef.dg$, d. h. $= dv_t \cdot \frac{\partial p}{\partial t_v}\, dt = \frac{dp_t}{a} \cdot d\,T \cdot \frac{\partial p}{\partial T_v}$.

Nach der mechanischen Wärme ist dies $= \frac{dQ.dT}{T}$. Setzen wir für dQ den oben gefundenen Ausdruck ein, so erhalten wir:

$$\frac{dp}{a} \cdot d\,T \cdot \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{c\gamma \,.\, T dp \,.\, dT}{T} \quad \text{oder} \quad p = A\,T + B.$$

Wir wählen die Konstante so, dass bei 0° das Niveau in beiden Röhren gleich hoch, der Druck also $= 0$ ist: $p = At$.

Andererseits lässt sich der hydrostatische Druck bei der Temperatur t aus dem Volum und dem spezifischen Gewicht bei 0° berechnen. Wir setzen $V_t = V_0\,[f(t)]$, also $S_t = \frac{S_0}{f(t)}$.

Wir fixieren den Stempel in der Höhe, dass bei 0° der Druck $= 0$ ist. Dann ist der Druck bei t^0 $\quad \frac{[V_0 \cdot f(t) - V_0]}{\pi r^2} \frac{S_0}{f(t)}$.

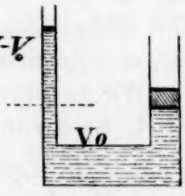


Fig. 3.

Nach obigem ist dieser Druck proportional t:

$$\frac{V_0[f(t)-1]}{f(t)} \frac{S_0}{\pi r^2} = At$$

oder nach Zusammensetzung aller Konstanten

$$f(t) = \frac{1}{1-kt},$$

also dieselbe Form, wie das Mendelejeffsche Ausdehnungsgesetz.

Bemerkung über die Änderung des Gefrierdrucks bei Lösungen.

Von

R. Luther.

(Mit 1 Textfigur.)

Das Symmetriegefühl lässt unmittelbar erkennen, dass zu den von van't Hoff in seiner klassischen Abhandlung[1]) aufgestellten Beziehungen zwischen Molekularkonzentration einerseits und Dampfdruckverminderung und Gefrierpunktserniedrigung andererseits noch zwei entsprechende andere Beziehungen gehören: nämlich zwischen Molekularkonzentration und Siedepunktserhöhung und zwischen Molekularkonzentration und Gefrierdruckänderung. Auf erstere Beziehung ist von Arrhenius[2]) hingewiesen worden und Beckmann[3]) hat sie in ausgedehntem Masse experimentell bestätigt. Auf letztere Beziehung: zwischen Molekularkonzentration und Gefrierdruckänderung sollen die nachfolgenden Zeilen hinweisen.

Man kann zur Bestimmung des Einflusses der Konzentration auf den Gefrierdruck zwei Wege einschlagen. Entweder wir setzen das Faktum der Erniedrigung der Gefriertemperatur bei Lösungen als bekannt voraus und wenden unmittelbar die diesbezüglichen Gleichungen an, oder wir führen genau wie van't Hoff einen umkehrbaren Kreisprozess aus, bei dem nur vorausgesetzt wird, dass durch Ein- resp. Austritt einer Menge Lösungsmittel, in der eine Grammmolekel gelöst enthalten war, eine Arbeitsmenge von $2\,T$ Kalorien gewonnen resp. geleistet wird.

Wir versuchen beide Wege nacheinander.

I. Nach van't Hoff (l. c.) gilt für verdünnte Lösungen die Formel $\Delta T = \frac{n}{N}\frac{2T^2}{\lambda}$, wo ΔT die Änderung des Gefrierpunktes, n die Anzahl der Grammmolekeln des Gelösten auf N Grammmolekeln Lösungsmittel, T die absolute Temperatur und λ die latente molekulare Schmelzwärme bedeutet. Andererseits haben wir aus der mechanischen Wärme-

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 481. 1887. [2]) Diese Zeitschr. **4**, 550. 1889.
[3]) Diese Zeitschr. **5**, 76. 1890.

theorie die Formel $\lambda = \frac{T(\sigma-\tau)}{E} \cdot \frac{dp}{dT} M$, wo M das Molekulargewicht des Lösungsmittels, σ das spezifische Volum des Lösungsmittels, τ das des Eises ist. Innerhalb enger Grenzen können wir für die Differentiale $dp = dt$ die endlichen Differenzen $\Delta p = \Delta T$ setzen. Verbinden wir beide Gleichungen, so erhalten wir $\Delta P = M \frac{n}{N} \frac{2T}{(\sigma-\tau)} E$.

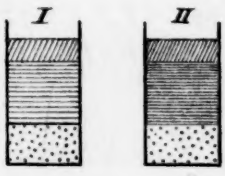
II. Ehe wir daran gehen, auf dem zweiten Wege die Beziehung zwischen Molekularkonzentration und Gefrierdruckänderung aufzufinden, wollen wir zuerst einige später in Anwendung kommende Formeln erläutern.

Sowohl für Flüssigkeiten wie für feste Körper gilt innerhalb gewisser Grenzen der Ausdruck

$$V = V_{p=0} - \gamma p,$$

wo γ der Kompressionskoëffizient der Flüssigkeit resp. des festen Körpers ist. Wenn wir den Druck um dp erhöhen, so leisten wir die Arbeit $p\,dv = \gamma p\,dp$.

Jetzt führen wir mit Hilfe von zwei Cylindern I und II einen umkehrbaren Kreisprozess aus:



In Cylinder I befinde sich bei der absoluten Temperatur T eine Lösung von n Molekeln Stoff auf N Molekeln Mittel mit Eis im Gleichgewicht. Der dazu notwendige Druck sei P.

Im Cylinder II befinde sich bei derselben absoluten Temperatur T das Lösungsmittel im Gleichgewicht mit Eis. Der dazu notwendige Druck ist im allgemeinen von P verschieden. Wir nennen ihn $P + \Delta P$.

Durch Hineindrücken des Kolbens in Cylinder I lassen wir eine Quantität Lösungsmittel, in der eine Grammmolekel gelöst war, also $\frac{N.M}{n}$ g gefrieren, wobei wir die Temperatur auf T erhalten. Die zu leistende Arbeit ist $\frac{N.M}{n}\left[\sigma - \gamma P - (\tau - \xi P)\right] P$, wo γ und ξ die Kompressionskoëffizienten und σ und τ die spezifischen Volumina der Flüssigkeit und des Eises sind. (1)

Darauf entfernen wir die $\frac{N.M}{n}$ g Eis und komprimieren sie, bis der Druck um ΔP wächst. Die zu leistende Arbeit ist

$$\frac{N.M}{n} \xi P \Delta P. \qquad (2)$$

Weiter bringen wir dieses Eis in den Cylinder II und lassen es durch Emporziehen des Kolbens bei derselben konstanten Temperatur T schmelzen. Die zu gewinnende Arbeitsmenge ist

$$(P+\Delta P)\left[\sigma-\gamma(P+\Delta P)-\tau+\xi(P+\Delta P)\right]\frac{N.M}{n}. \qquad (3)$$

Dann entfernen wir wieder die $\frac{N.M}{n}$ g flüssige Lösung, mittels n lassen sie sich ausdehnen, bis der Druck von $P+P\Delta$ fällt.

Hier, wie überall, sorgen wir für Konstanterhaltung der Temperatur und gewinnen dabei die Arbeitsmenge

$$\gamma P\Delta P\frac{N.M}{n}. \qquad (4)$$

Endlich bringen wir die $\frac{N.M}{n}$ g Lösungsmittel mittels Kolben und halbdurchlässiger Wand in den Cylinder (I) zurück und gewinnen die Arbeitsmenge $2\,T.E$, wo E das mechan. Äquivalent der Wärme ist. (5)

Da der ganze Kreisprozess bei konstanter Temperatur vollzogen wird, so muss die Summe der äusseren Arbeiten $= 0$ sein. Es muss also, wenn wir die von uns geleistete Arbeit positiv, die gewonnene Arbeit negativ rechnen, sein:

$$P.(\sigma-\gamma P-\tau+\xi P)$$
$$+\xi P\Delta P-(P+\Delta P)\left[\sigma-\gamma(P+\Delta P)-\tau+\xi(P+\Delta P)\right]$$
$$-\gamma P\Delta P-\frac{2\,T.E.n}{N.M}=0.$$

Nach Reduktion erhalten wir

$$\Delta P(\sigma-\tau)+(P+\Delta P)\Delta P(\gamma-\xi)=\frac{2\,T.E.n}{N.M}.$$

Diese Gleichung ist in Bezug auf ΔP vom zweiten Grade, wenn wir aber in erster Annäherung das zweite Glied wegen der Kleinheit des Faktors $\gamma-\xi$ vernachlässigen, so erhalten wir identisch mit der früheren Ableitung

$$\Delta P=\frac{n\,2\,T.E}{N.M(\sigma-\tau)}.$$

Ob sich diese Gleichung zur experimentellen Bestimmung des Molekulargewichts wird verwerten lassen, lässt sich nicht voraussehen. Da $\sigma-\tau$ im allgemeinen nicht gross ist, so werden schon sehr verdünnte Lösungen starke Gefrierdruckänderungen zeigen. Andererseits wird voraussichtlich der Einfluss von Verunreinigungen sich sehr störend geltend machen [1]).

[1]) Vergl. O. Petterson, Journ. f. prakt. Chem. **24**, 129 und 293. 1881.

Referate.

36. Studium der Lösungen des Eisenchlorids und des Eisenoxalats, Teilung des Eisenoxyds zwischen der Salzsäure und der Oxalsäure von G. Lemoine (C. r. **116,** 880—882. 1893). Eisenchlorid in vierfachnormaler Lösung giebt mit dem dreifachen Volum Wasser eine Verdünnungswärme von 60 K; dreifachnormal auf normal verdünnt giebt 52 K, normal auf 2 l giebt 15 K, auf 6 l giebt 24 K, $^1/_2$-normal auf 4 l giebt 10 K. Diese Zahlen sind viel grösser als beim Eisensulfat, wo ganz unbedeutende Verdünnungswärmen auftreten. Auch nimmt die Färbung nicht proportional der Verdünnung ab, sondern langsamer.

Die Verdünnung von Ferrioxalat (1 Fl. im Liter) auf das siebenfache giebt $-3\,K$, bei 80° eine kleine Erwärmung. Mit Kali gefüllt wird 85 K für ein Äq. KOH gefunden. Salzsäure wirkt auf Eisenoxalat unter schwacher Abkühlung, Oxalsäure auf Eisenchlorid unter merklicher Erwärmung bis 20 K. Der Verfasser schliesst, dass Oxalsäure die Salzsäure zum grossen Teil aus dem Eisenchlorid verdränge.

(Diese Umkehrung der gewöhnlichen Verhältnisse erklärt sich daraus, dass sich mit Oxalsäure ein komplexes Salz bildet. Ref.) *W. O.*

---

37. Zersetzung der Oxalsäure durch Ferrisalze unter dem Einflusse der Wärme von G. Lemoine (C. r. **116,** 981—983. 1893). Das Gemenge von Eisenchlorid und Oxalsäure in äquivalenten Verhältnissen reagiert bei Zimmertemperatur fast gar nicht, schnell bei 120°. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k zeigte zur Temperatur die Beziehung

$$\log k = -\,20{\cdot}615\,\frac{114{\cdot}19 - t}{273 + t}.$$

Mit steigender Verdünnung nimmt die Geschwindigkeit zu. Ein kleiner Überschuss von Oxalsäure steigert, ein sehr grosser vermindert die Geschwindigkeit; ein Überschuss von Eisenchlorid verlangsamt stark. Poröse Körper sind ohne Einfluss. Mit Ferrisulfat geht die Reaktion etwas langsamer, die Verdünnung wirkt viel schwächer.

Der Verf. giebt eine Theorie dieser Erscheinungen, nach welcher der wirksame Stoff wesentlich das abgespaltene Eisenoxyd ist. *W. O.*

---

38. Über die Dichte und das Molekularvolum des Chlors und der Chlorwasserstoffsäure von A. Leduc (C. r. **116,** 968—970. 1893.) Für Chlorwasserstoff wurde in vier übereinstimmenden Versuchen die Dichte 1·2696 gefunden (Theorie 1·2597), für Chlor 2·4865 (Theorie 2·4500). *W. O.*

---

39. Über die spezifische Wärme des Bors von H. Moissan und H. Gautier (C. r. **116,** 924—928. 1893). Für amorphes Bor fanden die Verff. die spezifische Wärme

0 bis 100°		0·3066
0 „ 192°		0·3407
0 „ 243°		0·3573

Die Änderung ist fast linear; für die Temperaturen 50°, 146° und 213° gelten daher die Atomwärmen 3·37, 4·15, 4·77. Die Zahlen sind etwas höher, als die von Weber an krystallisiertem Bor (von zweifelhafter Reinheit) erhaltenen. *W. O.*

---

40. Über die Verschiebung der Temperatur des Dichtemaximums des Wassers durch den Druck und die Rückkehr zu den gewöhnlichen Gesetzen unter dem Einflusse der Temperatur und des Druckes von E. H. Amagat (C. r. **116,** 946—952. 1893). Der Verf. giebt nach seinen Messungen über die Isothermen des Wassers bis 1000 Atm. Druck einige sehr belehrende Diagramme, welche zeigen, wie das Wasser sich abweichend von anderen Flüssigkeiten verhält, und bei zunehmendem Druck sich diesen mehr anschliesst. Schon bei 197 Atm. liegt das Dichtemaximum unter 0°. *W. O.*

---

41. Bemerkungen über die spezifische Wärme des Kohlenstoffs von H. Le Chatelier (C. r. **116,** 1051—1052. 1893). Der Verf. berichtet, dass nach Versuchen von Euchène und Biju-Duval die spezifische Wärme der Retortenkohle sei

zwischen 0° und 250°		$c = 1{\cdot}92 + 0{\cdot}0077\,t$
„ 250° „ 1000°		$c = 3{\cdot}54 + 0{\cdot}00246\,t$

Von einer Geltung des Gesetzes von Dulong-Petit kann also nicht die Rede sein. *W. O.*

---

42. Über die Dimensionen der absoluten Temperatur von H. Abraham (C. r. **116,** 1123—1124. 1893). Wenn durch eine Elektrizitätsmenge ein monovalentes Gas frei wird, so ist die Grösse $\frac{pv}{T}$ für das Gas der Elektrizitätsmenge proportional. Der Verf. fährt fort:

„Es entspricht also endgültig jeder Elektrizitätsmenge Q experimentell eine Grösse $\frac{pv}{T}$, welche ihr unabhängig von der besonderen Natur des betrachteten Körpers proportional ist.

„Ich drücke dieselbe Thatsache aus, wenn ich sage, dass die Grössen Q und $\frac{pv}{T}$ aufeinander reduzierbar oder von gleichen Dimensionen sind."

Nun ist $[Q] = \left[\frac{pv}{T}\right]$, $[T] = \left[\frac{pv}{Q}\right]$, und da pv eine Energie ist, ist $\frac{pv}{Q}$ ein Potential. Daraus folgt:

„Die absolute Temperatur hat die Dimensionen eines elektrischen Potentials."

Soweit der Verf. Diese Ableitung mit ihrem absurden Resultat wurde hier nicht wegen ihrer wissenschaftlichen Bedeutung wiedergegeben, sondern weil sie einen Fehler enthält, welcher seit Maxwells Bestimmung der Dimensionen der elektrischen Einheiten immer wieder von neuem begangen wird. Der Fehler liegt

in dem Satz: **zwei Grössen, die einander proportional sind, sind von gleicher Dimension.** Wenn der Satz in dieser unverhüllten Form aufgestellt wird, sieht jeder seine Unhaltbarkeit ein, denn darnach müsste z. B. eine Kraft von der Dimension $[m^3 l - 2]$ sein, weil die Gravitationskraft dem Ausdruck $\frac{m_1 m_2}{r^2}$ proportional ist, oder eine Elektrizitätsmenge hätte die Dimension $\frac{\text{Gewicht}}{\text{Äquivalentgewicht}}$, also wohl die einer absoluten Zahl u. s. w. Indessen sind solche Schlüsse um nichts falscher, als der, dass die Dimension einer elektrostatisch gemessenen Elektrizitätsmenge $[m^{1/2} t - 1 l - 3/2]$ sei, weil die Kraft f zwischen zwei Elektrizitätsmengen ε_1 und ε_2 proportional $\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{r^2}$ ist. Es ist seltsam, dass obwohl gegenwärtig die meisten besonnenen Physiker über den von Maxwell hier und bei der Bestimmung der Dimensionen im elektromagnetischen System begangenen Fehler ins Klare gekommen sind, dennoch diese falschen Dimensionen fortlaufend gebraucht werden, und eine sozusagen offizielle Anerkennung des Fehlers noch immer vermieden wird. *W. O.*

---

43. Über die Umkehrung der Peltiererscheinung zwischen zwei Elektrolyten oberhalb des neutralen Punktes von H. Bagard (C. r. **116,** 1126—1128. 1893). Ketten aus Zink in Zinksulfatlösungen von verschiedener Temperatur ändern das Zeichen ihrer thermoelektromotorischen Kraft zwischen 40° und 50°. Der Verf. hat mittels einer bolometrischen Methode (indem das Bolometer in die Berührungsfläche der Lösungen gelegt wurde; als Widerstand diente eine Zinksulfatlösung in einer dünnwandigen Kapillare) nachgewiesen, dass gleichzeitig auch eine Umkehrung der Peltierwirkung erfolgt. *W. O.*

---

44. Über die substituierten Äpfelsäuren von Ph. A. Guye (C. r. **116,** 1133—1136. 1893). Acetyläpfelsäureanhydrid hat die spezifische Drehung — 26·0° in Chloroform, die Säure hat — 21° bis — 25·8° in Aceton, — 10.4° bis — 10·7° in Wasser. Das Propionylanhydrid hat — 22·1° bis — 20·4° in Chloroform. Das Butyrylanhydrid hat sich noch nicht erhalten lassen.

Die theoretischen Folgerungen (vergl. Ref. 51 und 52) sollen später erörtert werden. *W. O.*

---

45. Über die Verbrennungswärme der wichtigsten Kohlenwasserstoffe von Berthelot und Matignon (C. r. **116,** 1333—1339. 1893). Die Gase wurden in der Bombe verbrannt, gemessen wurde zuerst ihr Volum, dann die gebildete Kohlensäure. Die Resultate sind:

	konst. Volumen	konst. Druck
Wasserstoff	681·5 *K*	689·9 *K*
Kohlenoxyd	679 „	682 „
Äthylen	3401 „	3411 „
Äthan	3709 „	3723 „
Propan	5267 „	5284 „
Allylen	4724 „	4736 „
Propylen	4979 „	4993 „
Trimethylen	5056 „	5070 „ *W. O.*

46. Über die Wärmeentwickelung bei der Verbindung des Broms mit einigen ungesättigten Stoffen der Fettreihe von W. Luginin und J. Kablukoff (C. r. **116**, 1197—1200. 1893). Bei der direkten Einwirkung von Brom wurde erhalten mit

Trimethyläthylen	C^5H^{10}	272·9 K für 2 Br	
Hexylen	C^6H^{12}	288·4 „ „ 2 „	
Diallyl	C^6H^{10}	561·1 „ „ 4 „	
Allylalkohol	C^3H^6O	277·3 „ „ 2 „	
Bromallyl	C^3H^5Br	267·0 „ „ 2 „	*W. O.*

47. Über die Dichten einiger Gase und die Zusammensetzung des Wassers von A. Leduc (C. r. **116**, 1248—1250. 1893). Der Verf. diskutiert eine Mitteilung von Lord Rayleigh über diesen Gegenstand und gelangt zu dem Ergebnis, dass die von ihm selbst gegebenen Ziffern ($H:O = 1:15{\cdot}90$) den Vorzug vor den anderen verdienen. *W. O.*

48. Über die Atomgewichte von Stas von J. D. van Plaats (C. r. **116**, 1362—1367. 1893). Der Verfasser weist zunächst mit Recht darauf hin, dass bei den im Lehrbuch der allgem. Chemie mitgeteilten Rechnungen des Ref. nicht Bezug auf eine spätere Arbeit von Stas genommen ist, aus welcher ein anderes Verhältnis zwischen Ag und KCl hervorgeht, als aus den früheren Arbeiten. Unter den beiden Annahmen, dass jedem Verhältnis ein Gewicht umgekehrt proportional dem Quadrat des wahrscheinlichen Fehlers zukomme, und dass alle Verhältnisse gleiches Gewicht haben, berechnet der Verf. folgende Atomgewichte:

	erste Annahme		zweite Annahme
Ag	107·9244	± 0·0136	107·9202
Cl	35·4565	0·0049	35·4516
Br	79·9548	0·0101	79·9497
J	126·8494	0·0166	126·8445
S	32·0590	0·0085	32·0576
K	29·1403	0·0059	39·1414
Na	23·0443	0·0043	23·0453
Li	7·0233	0·0051	7·0273
Pb	200·9308	0·0404	206·9089
N	14·0519	0·0078	14·0421
NH^4	18·0740	0·0034	18·0760
Daraus H	1·0055	0·0021	1·0085

Zum Schluss weist der Verf. die Behauptungen von Hinrichs zurück. *W. O.*

49. Über die Chromdi- und trischwefelsäure und die Chromschwefelchromsäure von A. Recoura (C. r. **116**, 1367—1370. 1893). Die ersten Säuren werden durch Erhitzen von Chromsulfat mit Schwefelsäure erhalten; sie geben die Neutralisationswärmen:

$(Cr^2 4SO^4)H^2\ Aq + 2\,NaOH\,Aq$	333 K
$(Cr^2 5SO^4)H^4\ Aq + 4$ „ „	2 × 330 „
$(Cr^2 (6SO^4)H^6\ Aq + 6$ „ „	3 × 320 „

Schwefelsäure giebt 308 K, die Neutralisationswärme ist also grösser.

Aus Chromsulfat und Chromsäure wurde eine komplexe zweibasische Säure $Cr^2 3SO^4.CrO^4H^2$ erhalten, welche die Reaktionen der Komponenten nicht giebt. Die Neutralisationswärme war 160 K für das erste, 123 für das zweite Äquivalent. Der Verf. zieht daraus den (zweifelhaften Ref.) Schluss, dass der erste Wasserstoff einer SO^4H-, der zweite einer CrO^4H-Gruppe angehöre. *W. O.*

---

50. Über das Asymmetrieprodukt von Ph. A. Guye (C. r. **116**, 1378—1380. 1893). Der Verf. giebt die allgemeinen Formeln für das fragliche Produkt unter den Annahmen, dass die Massen entweder in den Ecken des regulären Tetraëders, oder irgendwo auf der Verbindungsgeraden zwischen dem Mittelpunkt und jenen Ecken, oder endlich auf beliebigen Stellen von 4 Geraden, die unter beliebigen Winkeln zu einander stehen, liegen. *W. O.*

---

51. Über das Drehvermögen der Stoffe, welche zu einer homologen Reihe gehören von Ph. A. Guye (C. r. **116**, 1451—1454. 1893). Die allgemeinen Ausdrücke für das Asymmetrieprodukt (vgl. das vorige Ref.) werden auf ihr Verhalten im Falle der regelmässigen Vermehrung einer Belastung untersucht. Für die erste Annahme wächst es, geht durch ein Maximum und nimmt dann wieder ab. Ebenso verhält es sich bei der allgemeinen dritten Annahme, wenn das Tetraëder wenig deformiert ist; ist dies nicht der Fall, so lässt sich nichts bestimmtes sagen.

Für die molekulare Drehung beabsichtigt der Verfasser den Ausdruck $(\delta) = \frac{\alpha}{L}\sqrt[3]{\frac{M}{d}}$ zu benutzen, wo α der Drehungswinkel für die Länge L, M das Molekulargewicht und d die Dichte ist. *W. O.*

---

52. Über das Drehvermögen der Ester der Valerian- und Glycerinsäure von Ph. A. Guye und L. Chavanne (C. r. **116**, 1454—1457. 1893). Die spezifischen und die nach der Formel $\frac{\alpha}{L}\sqrt[3]{\frac{M}{d}}$ (siehe das vorige Ref.) berechneten molekularen Drehungen sind:

	Drehung für $L = 0{\cdot}5$	Mol. Drehung (δ)
Valeriansäure	6·40	61·1
Methylvalerat	7·42	75·5
Äthyl „	5·81	61·8
n-Propyl „	5·01	55·2
n-Butyl „	4·54	51·7
i-Butyl „	4·48	51·0
Benzol „	2·61	30·2

Hier tritt das Maximum (s. das vor. Ref.) bereits zwischen der freien Säure und dem Methylester (also an noch zweifelhafter Stelle. Ref.) ein.

Die Verff. erwähnen ferner die Arbeit von Frankland und Mac Gregor (Ref. Journ. Chem. Soc. 1893, 511), aus welcher sie die Tabelle entnehmen, resp. berechnen:

	(α)	(δ)
Methylglycerat	— 4·80	— 27·9
Äthyl „	— 9·18	— 52·8
n-Propyl „	— 12·94	— 74·9
n-Butyl „	— 11·02	— 64·4

	(α)	(δ)
i-Butyl „	— 14·23	— 82·9
Sek.-Propylglycerat	— 11·82	— 67·8
Sek.-Butyl „	— 10·58	— 61·7

Hier ist das Maximum beim Propylester; für das Asymmetrieprodukt berechnet sich das Maximum an derselben Stelle, während es in der vorigen Reihe auf Äthyl fällt, statt dass es auf Methyl fallen sollte. Indessen erwarten die Verff. dafür auch nur eine grobe Annäherung. *W. O.*

---

53. Über das dritte Prinzip der Energetik von H. Le Chatelier (C. r. **116,** 1504—1506. 1893). Nicht als etwas prinzipiell neues, sondern nur als zusammenfassender Ausdruck für bekannte Einzelthatsachen stellt der Verfasser als drittes Prinzip der Energetik den Satz auf: „Die einzelnen Energiekapazitäten eines geschlossenen Gebildes bleiben unveränderlich". Er zeigt die Richtigkeit dieses Gesetzes für die Erhaltung des Schwerpunkts, des Volums, der Bewegungsgrösse, der Elektrizitätsmenge, der Masse, der Entropie auf; letztere macht für nicht umkehrbare Vorgänge eine Ausnahme.

Der Ref. kann die ausdrückliche Formulierung dieses Satzes, die in ausgesprochenem Anschluss an die von ihm vertretene Energetik erfolgt, nur willkommen heissen, und möchte gleichzeitig seine Vermutung dahin aussprechen, dass dieser dritte Hauptsatz von dem ersten und zweiten nicht unabhängig ist, sondern sich aus ihnen wird ableiten lassen. *W. O.*

---

54. Der elektrische Wärmetransport in Elektrolyten von H. Bagard (C. r. **117,** 97—100. 1893). Die unter dem Namen des Thomson-Effekts bekannte Erscheinung, dass sich die Temperaturkurve eines wärmeleitenden Gebildes im Sinne eines durchgeleiteten elektrischen Stromes oder umgekehrt verschiebt, ist vom Verf. an Zinksulfat nachgewiesen worden; als Thermometer diente die Widerstandsänderung der Lösung selbst. Der Sinn des Thomsoneffektes ist positiv. *W. O.*

---

55. Bildungswärme einiger Indigoabkömmlinge von R. d' Aladern (C r. **116,** 1457—1459. 1893). Folgende Verbrennungswärmen wurden gefunden.

	konst. Volumen	konst. Druck
Indigotin $C^{16}H^{10}N^2O^2$	18152 *K*	18126 *K*
Isatin $C^8H^5NO^2$	8674 „	8678 „
Isatyd $C^{16}H^{12}N^2O^4$	17773 „	17778 „
Diopindol $C^8H^7NO^2$	9153 „	9157 „

W. O.

---

56. Dichte, Kompressibilität und Ausdehnung des Schwefeldioxyds in der Nähe des Normalzustandes von A. Leduc (C. r. **117,** 219—222. 1893). Die Dichte wurde bei 0° und 76 cm Druck gleich 2·2639 (ber. 2·234) gefunden. Für die Reduktion von anderem Druck H auf 76 cm ergab sich die Formel

$$G' = G\,\frac{76}{H}\,[1 + (76 - H) \times 323 \times 10^{-6}],$$

wo G das gefundene und G' das normale Gewicht für 0° und 76 cm ist.

Der Ausdehnungskoëffizient ist zwischen 0° und 20° gleich 0·003963.

W. O.

---

57. Über die Dissociation des Calciumplumbats von H. Le Chatelier (C. r. **117**, 109—110. 1893). Nach der Methode von Kastner wird Sauerstoff durch die Zersetzung des Calciumplumbates, Ca^2PbO^4 in der Hitze erhalten. Die zugehörigen Dissociationsdrucke bestimmte der Verf. wie folgt in cm Quecksilber

Temperatur	Druck
880°	4·7 cm
940	11·2 „
950	11·7 „
1020	35·0 „
1060	55·7 „
1070	57·0 „
1100	94·0 „
1110	104·0 „

W. O.

---

58. Drehvermögen von Abkömmlingen der Chinasäure von S. G. Cerkez (C. r. **117**, 173—177. 1893).

	spez. Drehung	Drehung der Säure allein.
Chinasaure Salze in Alkohol gelöst.		
Li	— 15·2	— 15·7
NH^4	— 14·7	— 15·6
Na	— 13·6	— 14·5
K	— 7·2	— 8·6
Ester in Alkohol.		
Methyl	— 28·6	— 30·6
Äthyl	— 26·4	— 28·8
Propyl	— 26·4	— 32·6
i-Propyl	— 27·6	— 34·0
i-Butyl	— 26·2	— 28·8
Benzyl	— 24·7	— 36·9

Organische Chinate in Wasser.			
Chinasäure		— 43·5	—
Diäthylaminsalz		— 31·8	— 44·3
Pyridin	„	— 30·0	— 43·5
Anilin	„	— 28·5	— 42·8
Chinolin	„	— 27·4	— 45·9

Organische Chinate in Alkohol.				
Chinasäure	— 32·5	—	—	—
Diäthylaminsalz	— 12·4	— 14·3	— 17·2	— 19·9
Pyridin „	— 25·1	— 27·1	— 35·7	— 38·6
Anilin „	— 22·9	— 27·6	— 34·4	— 37·0
Chinolin „	— 22·3	— 22·6	— 37·7	— 38·9

Von den Doppelreihen der letzten Tabelle bezieht sich jede erste Kolumne auf Alkohol von 95 %; jede zweite auf solchen von 98·5 %.

Der Verf. findet sachgemäss seine Ergebnisse in Übereinstimmung mit der Dissociationstheorie (die, soweit dem Ref. erinnerlich bei dieser Gelegenheit ihren ersten unbeanstandeten Einzug in die Comptes rendus hält). *W. O.*

---

59. Über die Einfachheit des Samariums von E. Demarçay (C. r. **117,** 163—164. 1893). Die Untersuchung verschiedener Proben vom Anfang und Ende mehrerer von Lecocy de Boisbaudran ausgeführter Fraktionierungen des Samariums, sowie seiner eigenen älteren Proben bezüglich des Absorptionsspektrums hat der Verf. zum Schluss geführt, dass, entgegen seiner früher ausgesprochenen Meinung, Samarium ein einfacher Körper ist. *W. O.*

---

60. Über die Dichten der wichtigsten Gase von Lord Rayleigh (Chem. N. **67,** 183, 198, 211. 1893). Die Abhandlung enthält eine Fülle praktischer Einzelheiten für die Technik der Messung von Drucken, Pumpenverbindungen, Wägungen u. s. w., wie sie bei Gasdichtemessungen höchster Feinheit in Frage kommen. Zuerst wurde trockene und kohlensäurefreie Luft gewogen. Die Kugel hatte einen Inhalt von 1836·52 g Wasser bei 4°, die Temperatur war 0°, der absolute Wert des Druckes soll später angegeben werden. Das Gewicht der Luft war 2·37686, 51, 53, 46, 68, 79, 47, Mittel 2·37661; die von Jolly angegebenen Verschiedenheiten konnten nicht beobachtet werden. Korrigiert für die Zusammendrückung des Gefässes 2·37717.

Sauerstoff, elektrolytisch: 2·6272, 71; aus Chlorat 69·69, aus Permanganat 71, Mittel 2·62704, korrigiert 2·62760.

Stickstoff, aus Luft 2·31035, 26, 24, 12, 27, Mittel 2·31020, korrigiert 2·31082. Stickstoff aus Ammoniak war entschieden leichter, die Ursache davon ist noch nicht entdeckt worden.

Der Druck, auf den sich diese Grössen beziehen, ist 762·511 mm Quecksilber von 18·45°. Um die Gravitation auf Paris zu reduzieren, ist das Verhältnis g = 981·193 und = 980·939 angenommen. Daraus ergaben sich die Dichten für 76 cm Quecksilber in Paris:

Luft	0·00129327
Sauerstoff	0·00142952
Stickstoff	0·00125718
Wasserstoff	0·000090009

Die letzte Zahl ist nach dem vom Verf. früher bestimmten Verhältnis 15·882 berechnet. Ältere Autoren haben

	Luft	Sauerstoff	Stickstoff	Wasserstoff
Regnault 1847	1·29319	1·42980	1·25617	0·08958
„ korr. durch Crafts	1·29349	1·43001	1·25647	0·08988
v. Jolly 1880	1·29351	1·42939	1·25787	—
„ korrigiert	1·29383	1·42971	1·25819	—
Leduc 1891	1·29330	1·42952	1·25709	0·08985

W. O.

---

61. La quimica descriptiva y la quimica racional. Rede zur Eröffnung des akademischen Kurses 1892 an der Universität Madrid von D. Laureano Calderon y Arana. Madrid 1892, 76 S. (Auszug Revue scientif. **51,** 6—13. 1893). Die Rede enthält eine historische Übersicht über die Entwicklung der Chemie in allgemeinen Zügen, mit besonderer Berücksichtigung ihrer neuesten Phasen, und bringt ihre Entwickelung von einer beschreibenden zu einer rationellen Wissenschaft lebhaft zur Anschauung. — Spanien hat sich an der Entwicklung der neuern

Wissenschaft verhältnismässig wenig beteiligt; die vorliegende Rede zeigt, dass wenigstens gegenwärtig in der Hauptstadt dieses Landes ein Gelehrter thätig ist, der der wissenschaftlichen Entwicklung der Chemie mit vollem Verständnis bis in ihre letzten Ausläufer zu folgen gewusst hat. Hoffen wir, dass seine warmen Worte auf empfänglichen Boden fallen, und dass nach nicht allzu langer Zeit die Früchte seiner Thätigkeit auch auswärts sichtbar werden. *W. O.*

---

62. Über das Verhältnis der spezifischen Wärmen der Paraffine und ihrer Monohalogenderivate von J. W. Capstick (Chem. N. **68**, 39—40. 1893). Das Verhältnis der spezifischen Wärme wurde nach der Methode von Kundt gemessen, die Gasdichten wurden besonders bestimmt. Die erhaltenen Werte sind:

Methan	CH^4	1·313
Methylchlorid	CH^3Cl	1·279
„ bromid	CH^3Br	1·274
„ jodid	CH^3J	1·286
Äthan	C^2H^6	1·182
Äthylchlorid	C^2H^5Cl	1·187
„ bromid	C^2H^5Br	1·188
Propan	C^3H^8	1·130
n-Propylchlorid	C^3H^7Cl	1·126
i- „	C^3H^7Cl	1·127
„ „ bromid	C^3H^7Br	1·131

Während bei Methan und seinen Halogenverbindungen Unterschiede vorhanden sind, verschwinden diese bei den Äthyl- und Propylverbindungen. *W. O.*

---

63. Löthrohrbeschläge auf Glas von V. Goldschmidt (Zeitschr. f. Kryst. **21**, 329—333. 1892). Es wird eine einfache Vorrichtung beschrieben, um die wohlbekannten, auf der Kohle entstehenden Beschläge beim Arbeiten mit dem Lötrohr auf Glasplatten (Objektträgern) zu erzeugen. Man hat dadurch den Vorteil, auf hellem wie auf dunklem Hintergrunde beobachten zu können, auch können die Beschläge mikroskopisch und mikrochemisch weiter geprüft werden. Der Verf. giebt einige Beispiele und weist auf die Ausgiebigkeit dieses Handgriffes hin. *W. O.*

---

64. Schmelzpunkt des Eises in Berührung mit Gasen von K. Prytz (Journ. de Phys. (3) **2**, 353—364. 1893). Wird Eis mit einem Gase in Berührung gebracht, so bildet sich eine gesättigte Lösung des Gases, und der Schmelzpunkt muss sinken, proportional der Löslichkeit des Gases. Der Vorgang tritt sehr regelmässig ein, und es wurden folgende Erniedrigungen beobachtet:

	beob.	ber.
Kohlendioxyd	0·157	0·158
Stickoxydul	0·115	0·116
Schwefelwasserstoff	0·392	0·377 (?)
Chlormethyl	0·209	—
Leuchtgas	0·018	—

Die Zahlen sind auf 76 cm Druck reduziert und vom Einfluss der Luft befreit; letzterer entspricht einem Wert von 0·010°.

Der Verf. berechnet die theoretische Erniedrigung auf ziemlich umständliche Weise; die Resultate stimmen mit der Beobachtung befriedigend überein. Er macht aufmerksam, dass man auf diese Weise sehr leicht äusserst konstante Temperaturen in der Nähe von 0° erhalten kann. *W. O.*

---

65. Über die Dichtigkeit verdünnter wässeriger Lösungen von F. Kohlrausch und W. Hallwachs (Gött. Nachr. 350—357. 1893). In einem Becherglas von $2^1/_2$ l war ein Glaskörper von 130 cc mittels Cocon (durch welchen gleichförmige Benetzung erhalten wurde) an der Wage aufgehängt. Die Wägungen konnten so auf 0·2 mg, also auf einige Einheiten der sechsten Dezimale des spezifischen Gewichts erhalten werden. Die Temperatur wurde an einem in 0·01° geteilten Thermometer nach vorhergegangenem Umrühren abgelesen, die Herstellung der Lösungen erfolgte durch Zusatz gemessener Mengen konzentrierterer Lösung zu Wasser oder verdünnter Lösung.

Die Resultate lassen sich am besten an dem Ausdruck $\frac{s-1}{m}$ übersehen, wo s das spezifische Gewicht der Lösung und m ihr Äquivalentgehalt ist. Die Zahlen sind mit 1000 multipliziert.

Molek.-Gehalt in der Lösung	Mol. Ver. dünnung	Zucker $C_{12}H_{22}O_{11}$	Natrium-chlorid $NaCl$	Natrium-Karbonat $^1/_2Na_2CO_3$	Magnes.-Sulfat $^1/_2MgSO_4$	Zink-Sulfat $^1/_2ZnSO_4$	Salzsäure HCl	Schwefel-säure $^1/_2H_2SO_4$	Phosphor-säure H_3PO_4	Weinsäure $^1/_2C_4H_6O_6$	Monochlor-essigsäure $C_2H_3ClO_2$	Essigsäure $C_2H_4O_2$
g-Äquiv. / Liter	Liter	$A = 342{\cdot}1$	58·5	53·1	60·2	80·7	36·5	49·0	98·0	75·0	94·5	60·0
Liter / g-Äquiv.	g-Äquiv.	17·4°	18·5°	16·0°	18·0°	13·6°	17.1°	18·0°	17·7°	17·5°	16·8°	18·0°
m	v	$1000\frac{s-1}{m}$										
0·00125	800	133·8				87·0						
0·0025	400	133·8		56·3	63·9	86·8		41·8	60·8	37·2	39·3	
0·005	200	133·1	42·2	56·3	63·7	85·8	18·6	41·1	59·7	36·7	38·4	9·3
0·01	100	133·0	42·4	56·5	63·2	85·4	18·7	39·8	58·3	35·8	37·4	9·1
0·02	50	133·0	42·3	56·5	63·0	(84·8)	18·8	38·2	57·0	35·1	36·4	9·1
0·05	20	132·8	42·2	56·2	62·0	(84·1)	18·7	36·3	55·3	34·6	35·6	9·0
0·1	10	132·7	42·0	55·9	61·5	83·4	18·6	35·0	54·1	34·3	35·1	9·0
0·2	5	132·5	41·7	55·3	60·8	82·7	18·4	34·0	53·1	34·1	34·8	8·9
0·5	2	131·8	41·2	54·5	59·7	81·2	18·2	32·8	52·1	33·8	34·2	8·8
1	1	131·0	40·6	53·0	58·6	79·9	17·9	32·2	51·5	33·5	(33·6)	8·7
2	$^1/_2$	128·9	39·6	50·9	57·0	78·4	17·4	31·6	50·9	33·3	(33·0)	8·6
3	$^1/_3$	126·6	38·8	49·3	55·9	77·1	17·2	31·3	50·4	33·0	(32·5)	8·4
5	$^1/_5$		37·7		53·7	75·0	16·8	30·6	49·8	32·5	32·1	7·9
10	$^1/_{10}$						16·0	29·1	48·0	31·5	30·7	6·5
15	$^1/_{15}$							28·0	46·5			4·8
20	$^1/_{20}$							27·2				
30	$^1/_{30}$							25·7				

Ferner lässt sich das Molekularvolum φ des gelösten Stoffes unter der (formalen) Voraussetzung, dass das Wasser sein Volum beibehält, berechnen; es ergiebt sich bekanntlich für manche Stoffe negativ. Nach der Formel $\varphi = \frac{A}{Q} - 1000\,\frac{s-1}{m}$, wo A das Äquivalentgewicht der Stoffes, Q die Dichte des Wassers bei der Versuchstemperatur ist, ist folgende Tabelle berechnet worden.

m	Zucker	$NaCl$	$\frac{1}{2}Na_2CO_3$	$\frac{1}{2}MgSO_4$	$\frac{1}{2}ZnSO_4$	HCl	$\frac{1}{2}H_2SO_4$	H_3PO_4	$\frac{1}{2}C_4H_6O_6$	$C_2H_3ClO_2$	$C_2H_4O_2$
0	209	16·5	— 3	— 6	— 9	18	3	32	33	50	
0·00125	208·7				— 6·2						
0·0025	208·7		— 3·2	— 3·6	— 6·0		7·3	37·3	37·9	55·3	
0·005	209·4	16·4	— 3·2	— 3·4	— 5·0	17·9	8·0	38·4	38·4	56·2	50·7
0·01	209·5	16·2	— 3·4	— 2·9	— 4·6	17·8	9·3	39·8	39·3	57·2	50·9
0·02	209·5	16·3	— 3·4	— 2·7	(— 4·0)	17·7	10·9	41·1	40·0	58·2	51·0
0·05	209·7	16·4	— 3·1	— 1·7	(— 3·3)	17·8	12·8	42·8	40·5	59·0	51·0
0·1	209·8	16·6	— 2·8	— 1·2	— 2·6	17·9	14·1	44·0	40·8	59·5	51·1
0·2	210·0	16·9	— 2·2	— 0·5	— 1·9	18·1	15·1	45·0	41·0	59·8	51·2
0·5	210·7	17·4	— 1·4	+ 0·6	— 0·4	18·3	16·3	46·0	41·3	60·4	51·3
1	211·5	18·0	+ 0·1	+ 1·7	+ 0·9	18·6	16·9	46·6	41·6	(61·0)	51·3
2	213·6	19·0	+ 2·2	+ 3·3	+ 2·4	19·1	17·5	47·2	41·8	(61·6)	51·5
3	215·9	19·8	+ 3·8	+ 4·4	+ 3·7	19·3	17·8	47·7	42·1	(62·1)	51·7
5		20·9		+ 6·6	+ 5·8	19·7	18·5	48·3	42·6	62·5	52·2
10						20·5	20·0	50·1	43·6	63·9	53·5
15							21·1	51·6			55·2
20							21·9				
30							23·4				
$\Phi =$	215	27	21	23	23	42?	27	52	43	?	57

Unter Φ ist das Äquivalentvolum des festen Körpers angegeben.

Wie man sieht, finden bis zu hohen Verdünnungen bei Elektrolyten Kontraktionen statt, während der Nichtelektrolyt Zucker sich sehr konstant zeigt. Wie die Verff. im einzelnen nachweisen, sind unzweifelhafte Beziehungen zwischen diesen Werten und denen der elektrischen Leitfähigkeit zu erkennen. *W. O.*

Bücherschau.

Molekularkräfte. Physikalisch-chemische Studie der verschiedenen Körperzustände von Dr. Ed. Seelig. 2. Aufl. II und 60 S. Berlin, Friedländer & Sohn 1893. Preis M. 2.40.

Der Zweck der vorliegenden Schrift ist nicht recht ersichtlich. Sie enthält ein offenbar mit grossem Fleiss zusammengetragenes Material über mancherlei auffallende und weniger bekannte Vorgänge und Erscheinungen, eine systematische Verarbeitung sucht man aber vergebens, und wo der Verf. etwas allgemeinere Darlegungen versucht, kommen häufig unklare, ja falsche Anschauungen zutage.

W. O.

Über die Entwicklung der Theerfarben-Industrie von Dr. H. Caro. Berlin. Komm.-Verlag von R. Friedländer & Sohn 1893, 151 S. Preis M. 3. 60.

Den meisten Lesern der Zeitschrift wird die Schilderung der Entwicklung dieser hochwichtigen Industrie von berufenster Hand aus den „Berichten“ bekannt sein. Durch die vorliegende Buchausgabe dieses hochinteressanten Vortrages wird vielen Wünschen entgegengekommen. *W. O.*

Bekanntmachung,

betreffend die Aichung von chemischen Messgeräthen.

Vom 26. Juli 1893.

Auf Grund des Artikels 18 der Maass- und Gewichtsordnung erlässt die Normal-Aichungs-Kommission folgende Vorschriften:

§. 1. Zulässige Messgeräthe.

1. Zum ausschliesslichen Gebrauche für chemische Maassanalyse wässeriger Flüssigkeiten werden Hohlkörper aus Glas zur Aichung zugelassen, und zwar sowohl ohne Eintheilung für eine einzige Maassgrösse:

a) Kolben (Flaschen zum Aufstellen),

b) Vollpipetten mit oberem Rohr (Ansaugrohr) zum Emporsaugen und mit unterem Rohr (Ablaufrohr) für den Ein- und Austritt der Flüssigkeit,

als auch mit Eintheilung in gleich grosse Raumtheile in Form von Messröhren:

c) Messgläser (auch Messcylinder genannt, Messröhren mit angeschmolzenem Fuss zum Aufstellen),

d) Büretten (Messröhren ohne angeschmolzenen Fuss, mit Abflussrohr),

e) Messpipetten (Messröhren mit Ansaug- und Ablaufrohr, vergl. b).

2. Der von den Messgeräthen anzugebende Raumgehalt wird durch Striche oder durch die untere Öffnung abgegrenzt; er ist auf den Geräthen für eine Temperatur des Geräthes von + 15° des hunderttheiligen Thermometers in Liter oder in Theilen des Liter oder in Kubikcentimeter bezeichnet, wobei das Kubikcentimeter dem tausendsten Theil des Liter gleichgeachtet wird.

3. Der von den Messgeräthen anzugebende Raumgehalt kann sowohl durch eine in das trockene Messgeräth eingefüllte Wassermenge (Messgeräthe auf Einguss), als auch durch eine aus dem Messgeräth ausgeflossene Wassermenge (Messgeräthe auf Ausguss) verkörpert sein. Messgeräthe mit Abfluss sollen immer auf Ausguss, andere dürfen auf beides, aber nur entweder auf Einguss oder auf Ausguss eingerichtet sein. Den Raumgehalt auf Ausguss erhält man durch Entleeren einer Wasserfüllung unter Zurücklassen der unvermeidlichen gleichmässigen Benetzung der reinen Maasswände. Als unvermeidliche Benetzung gilt diejenige, welche zurückbleibt, wenn man

a) bei Messgeräthen, welche durch Umkehren entleert werden müssen, eine Minute nach dem Entleeren das schräg gehaltene Geräth abtropfen lässt und den letzten Tropfen abstreicht,

b) Pipetten ganz oder bis zur unteren Strichmarke frei auslaufen lässt, während das Auslaufrohr ständig die Wandung des die Füllung aufnehmenden Gefässes berührt, und wenn man, nachdem der zusammenhängende freie Ausfluss aufgehört hat oder die begrenzende untere Strichmarke erreicht ist, noch $^1/_4$ Minute nachlaufen lässt,

c) Büretten und Messpipetten beliebig auslaufen lässt, den letzten Tropfen abstreicht und nach dem Auslaufen noch zwei Minuten wartet, ehe man die Ablesung vornimmt.

4. Der Querschnitt der Messgeräthe soll überall kreisförmig sein, der messende Raum darf sich, vom grössten Durchmesser an betrachtet, höchstens einmal nach oben und unten verjüngen; mit dem Messkörper verbundene Rohre sollen stetig, ohne plötzliches Ab- und Ansetzen, in denselben übergehen, so dass die Flüssigkeit beim Auslaufen nirgends aufgehalten wird.

5. Die Striche und Bezeichnungen sollen fein, jedoch deutlich aufgeätzt, eingeschliffen, eingerissen oder in anderer Weise dauerhaft angebracht, keinesfalls

nur aufgemalt sein, und zwar sollen sich die Striche nur auf völlig cylindrischen, regelmässig gestalteten, schlierenfreien Theilen der Messgeräthe befinden. Eine Einfärbung der Striche ist gestattet.

6. Die Striche sollen mindestens die Hälfte der Glaswand umfassen und in Ebenen liegen, welche mit der Achse des Messgefässes einen rechten Winkel bilden.

7. Bei Messgeräthen mit Eintheilung sollen diese gleichmässig sein.

8. Die Bezeichnungen der Kolben dürfen in Liter oder Kubikcentimeter, also mit Liter, *l* oder *ccm* geschehen, diejenigen der anderen Messgeräthe sollen nur in Kubikcentimeter, also mit *ccm* ausgeführt sein. Die Inhaltsbezeichnung der Geräthe ohne Eintheilung erfolgt auf der Mitte des Maasskörpers.

9. Die Bezifferung der Striche auf den Geräthen mit Eintheilung hat an den rechten Enden der Striche nach Kubikcentimeter als Einheit zu geschehen; sie darf entweder nur von oben nach unten oder nur von unten nach oben fortschreiten. Dem die grösste Zahl tragenden Strich, welcher zugleich der Endstrich beziehungsweise Anfangsstrich der Theilung sein soll, ist auch die Bezeichnung mit *ccm* beizusetzen.

10. Ferner ist bei den Messgeräthen ohne Eintheilung unter der Inhaltsangabe, auf Messgeräthen mit Eintheilung mindestens 15 Millimeter über der Eintheilung die Temperatur, bei welcher die Raumgehaltsangaben des Messgeräthes ihrem Sollwerth entsprechen, in der Form + 15° C. aufzuätzen, und es soll durch ein links daneben in gleicher Höhe aufgeätztes *E* beziehungsweise *A*, wofür auch *Eing.* beziehungsweise *Ausg.* oder *Einguss* beziehungsweise *Ausguss* gesetzt werden darf, angegeben sein, ob das Geräth auf Einguss oder Ausguss eingerichtet ist. Eine Geschäftsnummer, Name und Sitz eines Geschäftes und eine Fabrikmarke dürfen den obenerwähnten Angaben gegenüber auf der anderen Seite der Wandung, bei Messgeräthen mit Eintheilung auch in Längsschrift links neben der Theilung, angegeben sein.

11. Bei allen Messgeräthen gilt als Ablesungsstelle diejenige, an welcher eine Ebene, die man sich durch den tiefsten Punkt des Flüssigkeitsmeniskus zur Achse senkrecht gelegt denkt, die Wandung an der Seite durchschneidet, auf welcher sich die Strichmarke beziehungsweise die Eintheilung befindet.

12. Zu- und Abflussrohre, Stöpsel u. s. w. dürfen nicht in den Messraum selbst münden oder hineinreichen; die Abgrenzung messender Räume unmittelbar durch Hähne ist unzulässig. Ausserhalb des Messraumes kann dem Messgeräth die für dessen Zweck nothwendige Gestalt und Ausstattung mit Hähnen, Röhren, Erweiterungen u. s. w. beliebig gegeben werden.

13. Die Auslaufspitzen sollen gerade, ihre Wandung bis zur Grenze der noch guten Haltbarkeit dünn ausgezogen, ihre Mündung eben und glatt sein. Zulässig ist es, die Spitzen an der Mündung etwas einzuziehen. Bei der Bürette nach Gay-Lussac darf die Auslaufspitze gegen das Auslaufrohr geneigt und nach unten schräg abgeschliffen sein.

§. 2. Messgeräthe ohne Eintheilung (Kolben, Vollpipetten).

1. Die Kolben dürfen nur eine der folgenden Maassgrössen enthalten: 2, 1, $^1/_2$ (0,5), $^1/_4$ (0,25), 0,2, 0,1, 0,05 Liter, die Vollpipetten beliebige Maassgrössen von 1 bis einschliesslich 200 Kubikcentimeter.

2. Die die abgrenzenden Striche tragenden Theile beider Arten von Messgeräthen sollen an denjenigen Stellen, wo die Striche angebracht sind, durchaus cylindrisch (siehe auch §. 1 Ziffer 5), von gleichem Querschnitt und durchsichtig sein; auch sollen sie ganz allmälig und stetig in den aufgeblasenen Theil übergehen.

3. Bei Pipetten soll das obere Ansaugrohr mindestens 130 Millimeter, das untere Ablaufrohr mindestens 60 Millimeter und höchstens 300 Millimeter lang sein.

4. Die den Raumgehalt oben abgrenzende Strichmarke soll sich bei Kolben in mindestens 70 Millimeter, bei Vollpipetten in mindestens 100 Millimeter Abstand vom oberen Ende und in mindestens 30 Millimeter Abstand von dem aufgeblasenen Theile befinden, auch soll sie ganz um den Hals beziehungsweise das Ansaugrohr herumgezogen sein.

5. Da, wo der Strich angebracht ist, soll die innere Weite des Kolbenhalses nicht weniger als 6 Millimeter und bei einem Raumgehalt des Kolbens von

2	1	1/2 (0,5)	1/4 (0,25)	0,2	0,1	0,05 Liter
nicht mehr als 25	20	20	15	12	12	10 Millimeter

betragen, ebenso bei Pipetten die innere Weite des Ansaugrohres und des Ablaufrohres nicht weniger als 1/2 und nicht mehr als 6 Millimeter.

6. Der Boden der Kolben darf leichte Einbuchtungen nur nach Innen haben, der Umfang des Bodens soll eine Ebene bilden, zu welcher der Hals senkrecht steht. Der Kolben muss auf einer horizontalen Ebene feststehen.

7. Die Abgrenzung des Raumgehalts nach unten kann bei den Vollpipetten durch die Mündung des Ablaufrohres oder durch einen zweiten auf dem Ablaufrohr in mindestens 30 Millimeter Abstand vom Ende angebrachten Strich erfolgen. Bei Pipetten ohne Hahn darf die Weite der unteren Öffnung nur so gross sein, dass die freie Entleerung gemäss §. 13 b dauert:

bei einem Inhalt von weniger als 10 Kubikcentimeter, 12 bis 15 Sekunden,
bei einem Inhalt von 10 Kubikcentimeter bis ausschliesslich 50 Kubikcentimeter, 15 bis 20 Sekunden,
bei einem Inhalt von 50 Kubikcentimeter bis ausschliesslich 100 Kubikcentimeter, 20 bis 30 Sekunden,
bei einem Inhalt von 100 Kubikcentimeter und mehr, 30 bis 40 Sekunden.

Bei Pipetten mit Hahn findet die Aichung für diejenige Stellung des Hahnes statt, bei welcher die Entleerungsdauer beträgt:

bei einem Inhalt von weniger als 10 Kubikcentimeter, 13 bis 17 Sekunden,
bei einem Inhalt von 10 Kubikcentimeter bis ausschliesslich 50 Kubikcentimeter, 16 bis 20 Sekunden,
bei einem Inhalt von 50 Kubikcentimeter bis ausschliesslich 100 Kubikcentimeter, 23 bis 27 Sekunden,
bei einem Inhalt von 100 Kubikcentimeter und mehr, 33 bis 37 Sekunden.

§. 3. Messgeräthe mit Eintheilung.

1. Der Gesammtinhalt der mit Eintheilung versehenen Messgeräthe darf 1 Kubikcentimeter bis 1 Liter betragen, jedoch bei den Messgläsern und Büretten nicht weniger als 5 Kubikcentimeter, bei den Büretten und Messpipetten nicht mehr als 100 Kubikcentimeter.

2. Als Eintheilungen sind zulässig:

bei einem Gesammtraumgehalt des Messgeräthes							
von 1 bis 2 ccm	mehr als 2 bis 5 ccm	mehr als 5 bis 10 ccm	mehr als 10 bis 50 ccm	mehr als 50 bis 100 ccm	mehr als 100 bis 200 ccm	mehr als 200 bis 500 ccm	mehr als 500 ccm
kleinste Theilabschnitte von							
0,01 ccm 0,02 „	0,05 ccm 0,02 „	0,05 ccm 0,1 „	0,1 ccm 0,2 „	0,2 ccm 0,5 „ 1 „	1 ccm 2 „ 5 „	5 ccm 10 „	10 ccm

3. Die Abgrenzung des Messraumes darf nach unten wie nach oben nur durch einen Strich erfolgen. Der oberste Theilstrich soll vom oberen Ende des Messgeräthes bei den Messpipetten um mindestens 100, bei den übrigen um mindestens 50 Millimeter abstehen, ebenso der unterste Theilstrich, sofern nicht der Boden des Messgeräthes den Anfang der Theilung bildet, vom unteren Ende beziehungsweise von der beginnenden Verjüngung um mindestens 30 Millimeter.

4. Die Bezifferung erfolgt bei Eintheilung

a) in 10, 1, 0,1 oder 0,01 Kubikcentimeter an jedem zehnten,
b) in 2, 0,2 oder 0,02 Kubikcentimeter an jedem fünften,
c) in 5, 0,5, 0,05 Kubikcentimeter an jedem zweiten oder zehnten

Strich, die bezifferten Striche sollen ganz um den Umfang der Messgeräthe herumgehen, von den anderen Strichen sollen die Fünferstriche im Falle a, und, wenn nur jeder zehnte Strich beziffert ist, die Einerstriche im Falle c etwa drei Fünftel des Umfanges, alle anderen Striche aber etwa die Hälfte des Umfanges einnehmen.

Die nicht ganz herumgehenden Striche sollen ihrer ganzen Länge nach sich auf durchsichtigem Glase befinden; etwa zur Erleichterung der Ablesung dienende Streifen aus undurchsichtigem Glase dürfen hiernach nicht breiter sein als zwei Fünftel des Umfanges.

5. Der Abstand zweier benachbarter Theilstriche darf nicht mehr als 12 Millimeter und bei den Messgläsern mit Eintheilungen in 5 Kubikcentimeter oder mehr nicht weniger als 2, bei den anderen Messgeräthen nicht weniger als 1 Millimeter betragen.

§. 4. Fehlergrenzen.

1. Messgeräthe ohne Eintheilung.

Die im Mehr oder Minder zuzulassenden Fehler dürfen höchstens betragen

bei Kolben	von	2	Liter	Sollraumgehalt	auf	Ausguss	1	Kubikentimeter,
„	„	„	1	„	„	„	„	0,6	„
„	„	„	0,5	„	„	„	„	0,3	„
„	„	„	0,2	„	„	„	„	0,2	„
„	„	„	0,1	„	„	„	„	0,2	„
„	„	„	0,05	„	„	„	„	0,1	„

bei Kolben auf Einguss die Hälfte dieser Werthe,

bei Vollpipetten	von	1	bis	einschliesslich	2	Kubikcentimeter	0,01	Kubikcentimeter,
	von	mehr als	2	„	„	10	„	0,02	„
	„	„	10	„	„	30	„	0,03	„
	„	„	30	„	„	75	„	0,05	„
	„	„	75	„	„	200	„	0,1	„

2. Messgeräthe mit Eintheilung.

Die im Mehr oder Minder zuzulassenden Fehler des gesammten Raumgehalts dürfen an Büretten und Messpipetten höchstens betragen

bei	1	bis	einschliesslich	2	Kubikcentimeter	0,01	Kubikcentimeter,
bei mehr	als	2	„	„	10	„	0,02	„
„	„	10	„	„	30	„	0,03	„
„	„	30	„	„	50	„	0,05	„
„	„	50	„	„	100	„	0,1	„

bei Messgläsern gleicher Grösse auf Einguss das Doppelte, auf Ausguss das Vierfache; ferner bei Messgläsern auf Einguss

bei mehr	als	100	bis	einschliesslich	200	Kubikcentimeter	0,5	Kubikcentimeter,
„	„	200	„	„	500	„	1,0	„
„	„	500	. . . . .				2,0	„

bei Messgläsern gleicher Grösse auf Ausguss das Doppelte.

Sodann darf bei Messgläsern auf Einguss der Fehler desjenigen Raumes, welcher in zehn aufeinanderfolgenden kleinsten Theilabschnitten enthalten ist, im Mehr oder Minder an keiner Stelle der Eintheilung mehr betragen als

1	Kubikcentimeter	bei	Eintheilung	in	10	und	5	Kubikcentimeter,
0,4	„	„	„	„	2			„
0,2	„	„	„	„	1	und	0,5	„
0,1	„	„	„	„	0,2	„	0,1	„

bei Messgläsern auf Ausguss das Doppelte dieser Beträge; bei den Büretten und Messpipetten mit Eintheilungen in 0,01 bis einschliesslich 0,2 Kubikcentimeter nicht mehr als ein Drittel eines kleinsten Theilabschnittes, bei den anderen nicht mehr als ein Viertel.

§. 5. Stempelung.

Die Stempelung erfolgt durch Aufätzen des Präzisions-Aichstempels bei Kolben unmittelbar über der Strichmarke und über der Bezeichnung, bei Vollpipetten unmittelbar über dem obern Strich und, wenn der Messraum auch nach unten durch einen Strich abgegrenzt ist, unmittelbar unter diesem, bei den übrigen Geräthen dicht oberhalb des obersten und unterhalb des untersten Striches. Ausserdem erhalten die Ablaufspitzen einen Stempel dicht an der Mündung.

§. 6. Aichgebühren.

An Gebühren werden erhoben:

a) bei der Aichung
für Messgeräthe ohne Eintheilung . . . . . — M. 30 Pf.
für Messgeräthe mit Eintheilung . . . . . — „ 80 „

b) bei blosser Prüfung
für jede vollständige Maassgrösse oder jede geprüfte Stelle . . . . . — „ 10 „

Sind bei der Aichung an einem mit Eintheilung versehenen Messgeräthe ausser dem Gesammtinhalt mehr als fünf Stellen geprüft, so wird für jede Stelle mehr ein Zuschlag nach dem vorstehenden Satze unter b berechnet.

§. 7. Aichungsstelle.

Die Aichung der Messgeräthe erfolgt bis auf weiteres durch die Normal-Aichungs-Kommission.

Berlin, den 26. Juli 1893.

Kaiserliche Normal-Aichungs-Kommission.
Huber.

Die vorstehenden Bestimmungen bringen die Regelung einer wichtigen Angelegenheit, und sind geeignet, dem wissenschaftlichen wie dem technischen Arbeiter in ähnlicher Weise eine ausgiebige Unterstützung zur Erlangung zuverlässiger Ergebnisse zu leisten, wie dies seiner Zeit durch die Einführung der Thermometerprüfung seitens der physikalisch-technischen Reichsanstalt geschah. Der interessanteste und schwierigste Teil des Gesetzes ist die Regelung der zulässigen Fehlergrenzen, indem hier ein Ausgleich zwischen den Bedürfnissen des Abnehmers und den Wünschen der Fabrikanten erforderlich war, von denen die ersteren naturgemäss möglichst enge, die letzteren möglichst weite Grenzen wünschen.

Nach der Überzeugung des Ref. ist hier im allgemeinen das Richtige getroffen. Zwar verlautet bereits, dass aus Fabrikantenkreisen erklärt worden sei, die geforderte Genauigkeit lasse sich nicht bei laufender Arbeit erzielen, und das Gesetz werde daher auf dem Papiere bleiben. Dem gegenüber kann der Referent darauf hinweisen, dass er seit einer Reihe von Jahren in seinem Laboratorium alle Messgeräte prüfen lässt; dem Fabrikanten sind die geforderten Genauigkeitsgrenzen bekannt (die zum Teil noch schärfer gefasst sind, als in dem vorstehenden Gesetz), und der Ref. ist kaum jemals in den Fall gekommen, ein Stück wegen zu grosser Fehler zurückweisen zu müssen. Also es geht schon, wenn man nur will.

Es wäre sehr zu wünschen, dass die Normal-Aichungs-Kommission auch die Prüfung von chemischen Gewichtssätzen auf etwa 0·1 Milligramm in die Hand nähme. Die Neigung, sich auch in dieser Beziehung lieber auf den Fabrikanten, als auf eine eigene Untersuchung zu verlassen, ist bei den Chemikern merkwürdig weit verbreitet und kann zu bedenklichen Fehlern führen. *W. O.*

Über die Geschwindigkeit der Krystallisation aus überkalteten Flüssigkeiten.

Von

B. Moore.

(Mit 3 Textfiguren.)

Die folgenden Versuche wurden unternommen auf Anregung und unter der Leitung von Prof. Ostwald in der Absicht, die Beziehung zu bestimmen zwischen der Geschwindigkeit, mit welcher eine Substanz aus einer überkalteten Lösung oder Flüssigkeit krystallisiert, und die Temperatur der Überkaltung.

Die einzigen Versuche, welche bis jetzt über diesen Gegenstand gemacht worden sind, sind die von Gernez, welcher die Geschwindigkeit der Krystallisation von überkaltetem Phosphor[1]) und Schwefel[2]) untersuchte.

Gernez' Methode bestand in der Verursachung von Krystallisation dadurch, dass er ein Krystall in ein U-Rohr hineinbrachte, welches die überkaltete Flüssigkeit bei einer gegebenen Temperatur enthielt, worauf er die Länge der krystallisierten Substanz mass, welche in einer gegebenen Zeit krystallisiert hatte.

Er fand, dass die Geschwindigkeit von Centimeter zu Centimeter in demselben Rohr gleich blieb, und dass die Geschwindigkeit der Krystallisation wuchs mit dem Grade der Überkaltung.

Die gegenwärtigen Versuche haben ähnliche Resultate ergeben, aber einige von Gernez' anderen Resultaten sind an den Substanzen, mit welchen hier Versuche gemacht worden sind, nicht zu erzielen gewesen.

Gernez fand für Schwefel, dass die Krystallisationsgeschwindigkeit von der Zeit abhing, während welcher der Schwefel in das warme Bad eingetaucht gewesen war, das heisst von der Zeit, während welcher er in flüssiger Gestalt über seinem Schmelzpunkt gehalten worden war, und auch von der Zahl der Schmelzungen und Krystallisationen.

---

[1]) Compt. rend. **95**, 1278.

[2]) Compt. rend. **97**, 1298, 1366, 1433.

Diese Resultate waren nicht zu erzielen für Eisessig oder Karbolsäure, die Substanzen, mit welchen hier Versuche gemacht wurden. Es ist dies zweifellos auf die eigentümliche Natur des Schwefels zurückzuführen.

Die angewendete Methode ist der Methode Gernez' ähnlich, nur dass hier die Zeit beobachtet wurde, welche verging, während die Krystallisation von einem Strich zu einem andern in einer gegebenen Entfernung an dem Schenkel des U-Rohres angebrachten Strich wanderte, Gernez hatte die Länge der in einer gegebenen Zeit krystallisierten Substanz gemessen.

Die Form des Rohrs, welche für die zweckmässigste gehalten wurde, war ein einfaches U-Rohr, an beiden Enden offen, welche, ausser wenn die Krystallisation im Gange war, mit Korken verschlossen wurden, um zu verhüten, dass die Krystallisation durch Spuren der verwendeten Substanz enthaltende Staubteile, welche aus der Luft hineinfallen könnten, freiwillig vor sich gehe.

Der besondere Vorteil dieser Form des Rohres besteht darin, dass es freien Raum giebt zur Ausdehnung für den schon krystallisierten Teil der Flüssigkeit, so dass der regelmässige Verlauf des Prozesses nicht gestört wird durch Ströme der durch die Krystallisation warm gewordenen Flüssigkeit, wie es der Fall sein würde, wenn man ein einfaches, an einem Ende geschlossenes Rohr benutzen würde.

Die Geschwindigkeit wurde nur gemessen zwischen zwei in einer abgemessenen Entfernung voneinander angebrachten Strichen und zwar an dem Schenkel des Rohrs, in welchem die Krystallisation begonnen hatte, da sich ergeben hatte, dass die Regelmässigkeit der Krystallisation, wenn diese langsam von statten ging, sehr gestört wurde in dem aufsteigenden Schenkel durch die freiwillige Erhitzung der Flüssigkeit während der Krystallisation.

Das Rohr war aus sehr dünnwandigem Glase hergestellt, damit die Lösung möglichst schnell die Temperatur des Bades erreichen konnte, und damit sie möglichst wenig von dieser Temperatur während des Versuches abgehen konnte.

Die Rohre wurden in folgender Weise sorgfältig gereinigt. Sie wurden zuerst, bevor sie gebogen wurden, an der Innenseite vom Staub gereinigt, indem man Baumwollenpfropfen mehrmals hindurchzog, dann mit Chromsäure und endlich mit destilliertem Wasser gewaschen. Nachdem sie gebogen worden waren, liess man sie einen Tag lang mit Chromsäure gefüllt stehen, dann wurden sie mit destilliertem Wasser, Alkohol, Äther und wieder mit destilliertem Wasser gewaschen, und endlich wur-

den sie bis zu 200° ungefähr erhitzt, während ein von Staubteilen etc. befreiter Luftstrom, den man zuerst durch Baumwolle filtriert hatte, durch sie hindurchgesogen wurde.

Das Thermometer war in ein Rohr aus demselben Glase wie das, welches die Lösung enthielt, eingeschlossen, um die Zeit ungefähr anzuzeigen, wann die Lösung die Temperatur des Bades erreicht hatte. Dieses Rohr war an einem Ende zugeschmolzen und mit Wasser gefüllt, und wurde zu derselben Zeit mit der versuchten Substanz in das warme oder kalte Bad wechselweise hineingestellt.

Die Temperatur des Bades wurde dadurch, dass man einen Luftstrom vermittelst einer Bunsenschen Pumpe durch das Bad bliess, gleichförmig gehalten.

Wenn die Krystallisation in einem solchen Rohr begonnen hat, ist die Grenze zwischen fest und flüssig so deutlich senkrecht zu dem Querschnitt des Rohrs und bewegt sich so regelmässig abwärts, dass es leicht ist, mit blossem Auge zu sehen, wie regelmässig der Prozess das ganze Rohr abwärts fortschreitet. Man hielt es noch für nötig, zu prüfen, ob die Geschwindigkeit von der Beschaffenheit des Rohrs unabhängig ist.

Zu diesem Zweck wurden Versuche gemacht zu bestimmen, erstens, ob die Geschwindigkeit von Centimeter zu Centimeter in demselben Rohre gleichmässig ist, zweitens, ob die Geschwindigkeit in Röhren von verschiedenem Durchmesser denselben Wert hat.

Diese Versuche zeigten, dass in demselben Rohre die Geschwindigkeit seiner ganzen Länge nach gleichmässig blieb, und dass in verschiedenen Röhren die Geschwindigkeit dieselbe war, so dass die Versuche vollständig von dem Rohr unabhängig sind und ein wahres Mass der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Krystallisation in einer Flüssigkeit geben.

Die bei diesen Vorversuchen angewendete Flüssigkeit war Eisessig.

Der erste Versuch war so angeordnet, dass eine Centimeterskala hinter dem Rohre fest gemacht war und die Zeit beobachtet wurde, wo die Spitze der Krystallisation jeden Centimeter überschritt, und ergab die folgenden Resultate in drei Versuchen, von denen jeder mit einem andern Rohr und bei anderer Temperatur angestellt wurde.

Tabelle I.

5·4°		8·2°			
0		0		0	
14	14	19	19	36	36
28·5	14·5	37·5	18·5	71·5	35·5

5·4°		8·2°			
42·5	14	56	18·5	107	35·5
56	13·5	75	19	143	36
70	14	94	19	179·5	36·5
84	14	112·5	18·5	215	35·5
98	14	132	19·5	251	36
112·5	14·5	151	19	286·5	35·5
126·5	14	170	19	322·5	36
141	14·5	189	19	358	35·5

Die erste Reihe giebt die beobachteten Zeiten in Sekunden wieder, die zweite das für je zwei Centimeter notwendige Zeitintervall.

Alsdann wurden drei Versuche bei derselben Temperatur mit drei Röhren von verschiedenem Durchmesser mit den folgenden Resultaten ausgeführt:

Tabelle II.

mm	6°	9°	10·5°
1	147	215	296
3	151	214	290
7	149	217	293

Die erste Reihe giebt die Durchmesser der angewendeten Röhren in Millimetern wieder, und die anderen die durch den Krystallisationsprozess zum Durchschreiten von 20 cm längs des Rohres bei den am Kopfe der Reihen gegebenen Temperaturen erforderten Zeiten.

Nachdem diese Versuche gezeigt hatten, dass die Geschwindigkeit von dem Rohr unabhängig ist, wurden eine Reihe von Versuchen unternommen, um die Beziehung zwischen der Krystallisationsgeschwindigkeit und dem Grade der Überkaltung zu finden.

Die ersten Versuche wurden mit Eisessig unternommen und gaben die in Tabelle III zusammengestellten Resultate, in welcher die erste Reihe die Temperatur der Versuche wiedergiebt, die zweite den Betrag der Überkaltung in Graden, die dritte die zum Durchlaufen von 25 cm notwendige Zeit in Sekunden, und die vierte die Krystallisationsgeschwindigkeit in Centimetern per 100 Sekunden:

Tabelle III.

12	3·1	563	4·40
11	4·1	404	6·18
10	5·1	325	7·69
9	6·1	268	9·33
8	7·1	232	10·77
7	8·1	203	12·31
6	9·1	185	13·51
5	10·1	173	14·45

Schmelzpunkt = 15·1°.

Dieselben Resultate werden in Fig. 1 graphisch dargestellt, wo die Abscissen die Temperatur, und die Ordinaten die Geschwindigkeiten in Centimetern per 100 Sekunden wiedergeben.

Die übrigen Versuche wurden mit Karbolsäure gemacht, welches einen höheren und viel passenderen Schmelzpunkt hat und auch einen grösseren Umfang von Überkaltung zulässt.

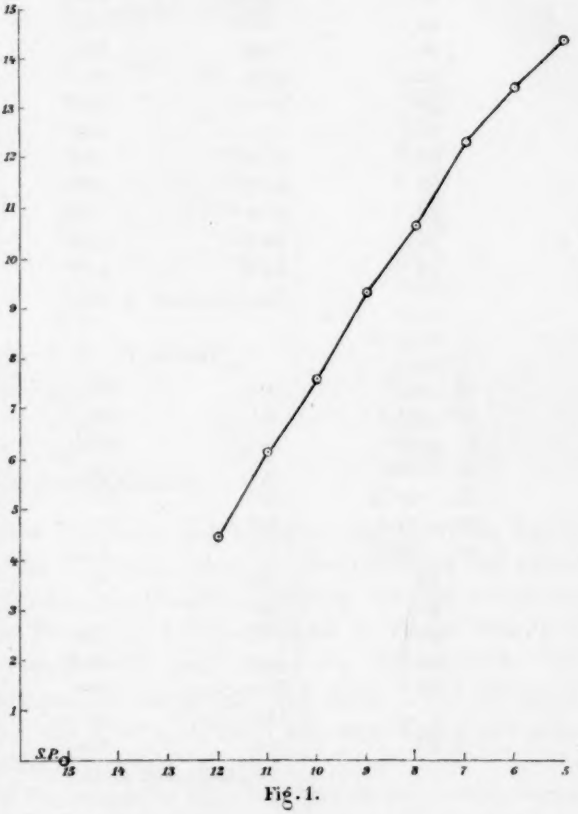


Fig. 1.

Zunächst wurden Versuche gemacht mit Karbolsäure, welche mit variierenden Teilen von Wasser gemischt war, um die Wirkung von einer durch Vermischung verursachten Verschiebung des Schmelzpunktes zu bestimmen, da man es für möglich hielt, dass die Geschwindigkeit für gleiche Bestände von Überkaltung dieselbe sein könnte.

Die Versuche zeigten indessen, dass die Geschwindigkeit durch Hinzufügung einer zweiten Substanz viel geringer wurde, als man glaubte, und auch, dass die Geschwindigkeit in diesem letzteren Falle in einem viel langsameren Tempo mit dem Betrage der Überkaltung wächst, als im Falle der reinen Substanz.

Die Resultate der Versuche werden in folgenden Tabellen wiedergegeben (Tabellen IV bis VII). Der Inhalt der verschiedenen Reihen ist derselbe wie in Tabelle III.

Tabelle IV.

35·5—35·3	4·45	77	0·65
34 —33·9	5·90	53·4	0·93
33	6·85	42·6	1·17
32	7·85	35·4	1·41
31	8·85	30·2	1·65
30	9·85	25·6	1·93
29·5	10·35	24·5	2·04
29	10·85	22·0	2·27
28·5	11·35	20·0	2·50
28	11·85	18·5	2·70
27	12·85	18·0	2·78
26	13·85	17·8	2·80
25	14·85	17·5	2·86
24	15·85	17·2	2·90

Schmelzpunkt = 39·85.

Tabelle V.

32 —31·5	2·8	381	0·131
31·6—31·3	3·1	327	0·153
31 —30·7	3·7	260·5	0·192
30 —29·8	4·6	195	0·256
29 —28·85	5·6	147	0·342
28 —27·9	6·6	113	0·442
27 —26·9	7·6	94·5	0·529
26	8·5	80	0·625
25	9·5	72·8	0·687
24	10·5	65·5	0·763
23	11·5	59·8	0·836
22	12·5	55·6	0·900
21	13·5	52	0·961
20	14·5	48·6	1·028

Schmelzpunkt = 34·5.

Tabelle VI.

27 —26·7	4·0	448	0·111
26 —25·8	4·9	286	0·174
25 —24·9	5·9	212	0·235
24 —23·95	6·8	171	0·294
23 —22·95	7·8	144·5	0·347
22	8·8	127	0·393
21	9·8	112·5	0·446
20	10·8	101	0·495
19	11·8	93	0·537
18	12·8	86·5	0·588
17	13·8	78·5	0·638
16	14·8	73·5	0·680

15	15·8	68	0·735
14·5	16·3	66·2	0·757
14	16·8	64·6	0·774
13·5	17·3	63·5	0·787
13	17·5	62·8	0·796

Schmelzpunkt = 30·8.

Tabelle VII.

22	—21·8	2·9	904	0·055
	21	3·8	590	0·085
	20	4·8	440	0·113
	19	5·8	335	0·149
	18	6·8	269	0·186
	17	7·8	210	0·238
	16	8·8	192	0·260
	15	9·8	170	0·294
	14	10·8	160	0·312
	13	11·8	144	0·347
	12	12·8	133	0·376
	11	13·8	126	0·396
	10	14·8	116	0·431
	9	15·8	108	0·463

Schmelzpunkt = 24·8.

Die Resultate dieser Versuche sind graphisch dargestellt in Fig. 2 (Kurven 1, 2, 3, 4). Die Abscissen geben die Temperaturen der Überkaltung und die Ordinaten die Geschwindigkeiten der Krystallisation per 10 Sekunden. Der Fusspunkt der Koordinaten (S. P.) ist keine bestimmte Temperatur, sondern für jede Kurve der Schmelzpunkt der durch diese Kurve dargestellten zugehörigen Mischung. Durch Zeichnen in dieser Weise werden die Kurven in einen kleineren Raum und passender zur Vergleichung miteinander gebracht.

Der Umfang jeder Versuchsreihe wird begrenzt an der dem Schmelzpunkt am nächsten gelegenen Seite durch Unregelmässigkeiten der Krystallisation, welche wegen der Langsamkeit des Prozesses erscheinen, wie z. B. an einer Seite des Rohres schneller wachsende Krystallisation als an der anderen Seite und dadurch Bildung einer unregelmässigen Grenze, welche schwer zu beobachten ist, oder durch das Rohr hinunterfallende Krystalle, welche neue Anfangspunkte für Krystallisation bilden etc. An der anderen Seite ist bei Erniedrigung der Temperatur unter eine gewisse Grenze der Umfang der Versuche durch das Eintreten freiwilliger Krystallisation begrenzt, bevor die Flüssigkeit die Temperatur des Bades erreicht und das Erstarren auf die gewöhnliche Weise eingeleitet werden kann.

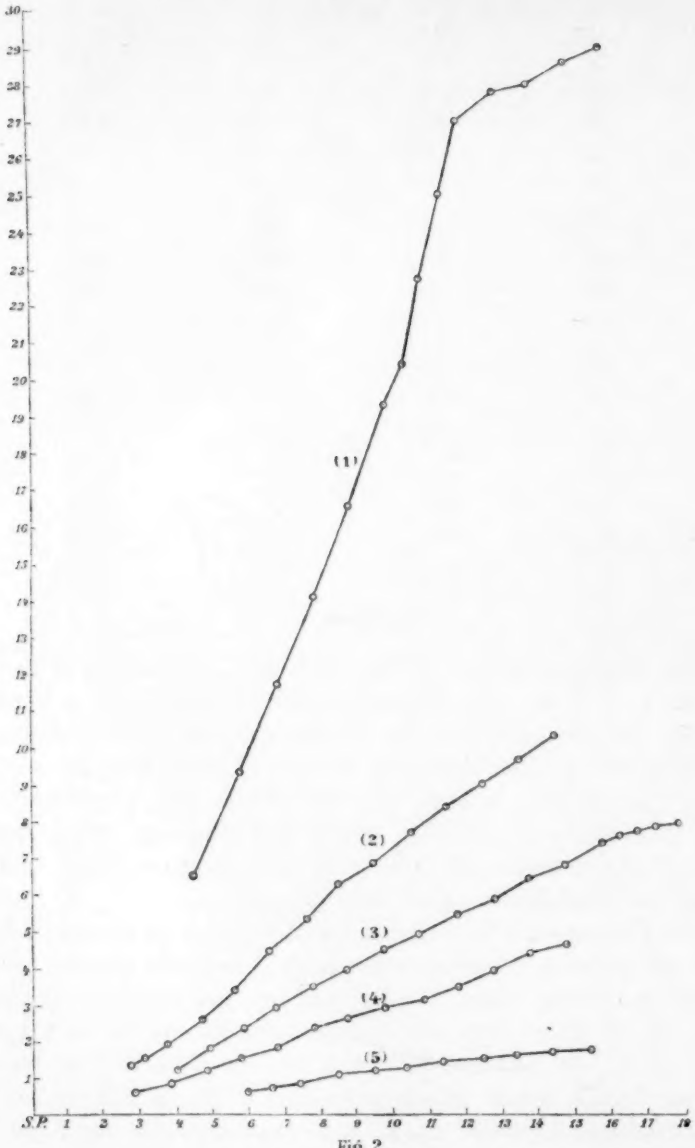


Fig 2.

Es wurde auf verschiedene Weise versucht, den Umfang der Versuche zu vergrössern, da dies sehr wünschenswert wurde durch die Thatsache, dass gerade bei der Temperatur, bei welcher freiwillige Krystallisation beginnt, die meisten der Kurven eine Verminderung im Ver-

hältnis des Wachsens der Geschwindigkeit zur Erniedrigung der Temperatur zeigen, als wenn sie sich einem Maximalpunkt näherten. Diese Verminderung verdankt man offenbar dem Wachsen in der inneren Reibung der Flüssigkeit, und es ist denkbar, dass die Substanz, wenn es möglich wäre, weit genug zur Überkaltung über den Maximalpunkt hinaus zu einem Punkte gebracht werden könnte, wo die Geschwindigkeit der Krystallisation gleich null und die Substanz in dem Zustande einer plastischen Masse wie Glas oder Pech sein würde.

Es wurde versucht, diesen Zweck zu erreichen durch besondere Sorgfalt bei der Reinigung des Rohres und darauf durch eine besondere Form des Rohres, vorgeschlagen von Professor Ostwald, in welchem die Flüssigkeit durch eine sinnreiche Anordnung krystallisierte und geschmolzen werden konnte, ohne dass man jedesmal das Rohr öffnen oder Krystalle hineinbringen musste.

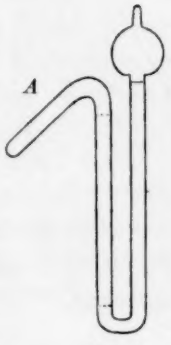


Fig. 3.

Die Anordnung ist in Fig. 3 dargestellt, in welcher *A* ein Seitenrohr ist, welches immer Krystalle von der Substanz enthält. Es wird die Stelle *A* durch eine Wärmequelle über dem Schmelzpunkt erhalten, während der Apparat in dem kalten Bade ist. Wenn die Wärmequelle entfernt wird und das Rohr sich bei *A* unter dem Schmelzpunkt abkühlt, schreitet die Krystallisation fort in das U-Rohr, und ihre Geschwindigkeit kann zwischen zwei Punkten gemessen werden.

Obgleich ein solches Rohr sehr sorgfältig gereinigt und vorbereitet worden war, wurde dennoch bei dem Versuche gefunden, dass ein grösserer Umfang mit ihm nicht erreicht werden konnte, als mit dem einfachen bereits benutzten U-Rohr, und mit der Abkühlung bis zu demselben Punkt unter dem Schmelzpunkt begann regelmässig die Krystallisation freiwillig an irgend einem Punkte in dem Rohre.

Endlich glaubte man, dass die Überkaltung gesteigert werden könnte durch Gebrauch einer Mischung von zwei ähnlichen Körpern, wie z. B. Phenol und Kresol. Es wurde deshalb eine Reihe von Versuchen mit einer Mischung dieser beiden Körper gemacht. Die Resultate zeigten, dass ein höherer Grad von Überkaltung auf diese Weise nicht erreicht werden konnte, aber es ist von Wert sie anzuführen, weil sie die bemerkenswerte Wirkung des Kresols auf die Verminderung der Geschwindigkeit der Krystallisation zeigen. Die Mischung war eine von ungefähr einem Teile Kresol zu sechs Teilen Phenol.

Die Resultate sind zur Vergleichung mit denen von Phenol graphisch in Fig. 2, Kurve 5 gegeben.

Tabelle VIII.

25·8—25	6·0	809	0·062
25 —24·5	6·7	701	0·071
24·1—23·7	7·5	573	0·087
23 —22·8	8·5	471	0·106
22 —21·85	9·5	429	0·112
21 —20·9	10·4	409	0·122
20	11·4	357	0·140
19	12·4	345	0·145
18	13·4	326	0·153
17	14·4	304	0·164
16	15·4	278	0·179

Schmelzpunkt = 31·4.

Zum Schlusse fühle ich mich verpflichtet, Herrn Prof. Ostwald für seine umsichtigen Ratschläge meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Leipzig, physik.-chem. Laboratorium, Juli 1893.

Über das Molekulargewicht der Persulfate und Permolybdate.

Von

Guido Moeller[1]).

Der Entdecker des Kaliumpersulfates, Marshall, schrieb dieser Verbindung die einfache Formel KSO_4 zu, wobei er sich insbesondere auf die von J. Walker bestimmte molekulare Leitfähigkeit des Salzes stützte[2]). Diese Formel gab jedoch zu Bedenken Anlass, da der Schwefel dann eine ungerade Anzahl von Valenzen haben müsste, wodurch dessen Stellung in dem natürlichen System der Elemente zweifelhaft werden würde. Es bot daher eine Bestimmung des Molekulargewichtes der Persulfate ein theoretisches Interesse. Der Natur des Salzes nach war die Methode der Gefrierpunktserniedrigung allein anwendbar.

Kaliumpersulfat.

Nach dem von Marshall bekannt gemachten Verfahren wurden grössere Mengen des überschwefelsauren Kaliums durch Elektrolyse dargestellt. Die Anordnung des Apparates war folgende. In einem cylindrischen Glasgefässe befand sich die bei ca. 15° gesättigte Lösung von saurem schwefelsaurem Kali mit der aus einem dicken Platindraht bestehenden Anode. Die in diese Salzlösung gestellte Kathode, als welche man die Platinplatte eines Groveschen Elementes benutzte, befand sich in verdünnter, in einer Thonzelle enthaltener Schwefelsäure.

Es erwies sich als vorteilhaft, worauf schon Berthelot[3]) und Richarz[4]) hingewiesen haben, dem Strom an der Anode eine möglichst grosse Dichte zu geben. Durch die so vorbereitete und in Eiswasser gekühlte Zelle wurde der Strom von 6—8 Bunsen-Elementen ungefähr zehn Stunden hindurchgeleitet. Bei gut geleitetem Versuch setzte sich bald ein dicker, weisser Krystallbrei ab, der an der Saugpumpe vermittelst gehärteter Filter oder Glaswolle von der Mutterlauge getrennt

[1]) Diese Abhandlung lag der Redaktion der Zeitschrift bereits vor, als die den gleichen Gegenstand behandelnde Arbeit von G. Bredig (12, 230) erschien. *W. O.*

[2]) Journ. of Chem. Soc. 59, 771. 1891.

[3]) Compt. rend. 1, 20 u. 71 (1878) und Compt. rend. 1, 112 (1891).

[4]) Wied. Ann. 183. 1885.

wurde. Beim Umkrystallisieren dieses Krystallbreies aus lauwarmem Wasser schieden sich feine 1 cm lange Nadeln ab, aus verdünnteren Lösungen jedoch erst nach einiger Zeit dünne Tafeln. Die Abscheidung eines tiefschwarzen Niederschlages von Silbersuperoxyd bei Zusatz einer Lösung von Silbernitrat zu der Lösung des Salzes trat sofort ein, und die Analysen ergaben, dass das Salz vollkommen rein war.

Die Analysen wurden nach zwei Methoden ausgeführt. Man setzte zu der Lösung einer gewogenen Menge des Persulfates ein abgemessenes Volumen einer Lösung von Mohrschem Salze, deren Gehalt durch Titrieren mit Kaliumpermanganat ermittelt war.

Das Überschüssige an Eisenammonsulfat wurde durch Zurücktitrieren mit Permanganat ermittelt. Die Resultate der so ausgeführten Analysen waren:

	Angewandte Menge	Aktiver Sauerstoff	
		Gef.	Ber.
I.	0·5060 g	0·03044	0·02997
II.	0·4002 g	0·0233	0·0237
III.	1·2111 g	0·0715	0·0717

Bei der Umwandlung des Kaliumpersulfates in Kaliumsulfat durch Erhitzen ergaben sich folgende Resultate:

	Angew. Menge KSO_4	Menge des K_2SO_4	
		Gef.	Ber.
I.	1·1819 g	0·7583	0·7616
II.	0·6622 g	0·4259	0·4267

Das trockene Kaliumpersulfat musste in einem evakuierten Exsikkator gehalten werden, da es sich an feuchter Luft teilweise in saures Sulfat verwandelt.

Die Krystalle enthielten einzelne sehr schöne Exemplare, über deren krystallographische Form Herr Dr. Fock an anderer Stelle berichten wird. Hier sei nur bemerkt, dass das Salz mit dem Kaliumperchlorat nicht isomorph ist, wie die direkten Messungen der Krystalle, sowie Krystallisationsversuche mit $KClO_4$ sowie $KMnO_4$ ergaben.

Zur Bestimmung des Molekulargewichts des Kaliumpersulfates wurden die Gefrierpunkte einiger Lösungen mit Hilfe des bekannten Beckmannschen Apparates ermittelt.

Die Resultate dieser Versuche sind, wenn

d die Dichte,
g die Menge des gelösten Salzes,
G die Menge des Lösungsmittels,
Δ die Gefrierpunktserniedrigung,

M das aus der bekannten Formel $M = 100 . 18{\cdot}9 \cdot \frac{g}{\Delta G}$ berechnete Molekulargewicht

bezeichnet.

No.	d	g	G	Δ	M
I.	1·00199	0·5969	130·2960	0·084	103·07
II.	1·0024	0·6831	130·8327	0·093	106·11
III.	1·00565	1·3602	130·3869	0·183	107·74
IV.	1·0011	0·4375	130·3273	0·064	99·135

Da nach der Theorie der elektrolytischen Dissociation ein je nach der Konzentration verschieden weit gehender Zerfall des gelösten Persulfates in seine Ionen anzunehmen ist, so muss das Molekulargewicht des Salzes zwischen 135 und 67·5 oder 270 und 90 liegen, je nachdem man gemäss der einfachen Formel einen Zerfall in zwei oder gemäss der doppelten einen Zerfall in drei Ionen annimmt. Da nun die aus der Gefrierpunktserniedrigung berechneten Molekulargewichte zwischen diesen Grenzwerten liegen, so war auf Grund dieser Beobachtungen allein eine Entscheidung nicht zu erbringen. Es lässt sich aber unter Zugrundelegung der von Arrhenius aufgestellten Theorie eine Beziehung zwischen den Gefrierpunktserniedrigungen der Salzlösungen und ihren elektrischen Leitvermögen herleiten, und diese Relation giebt uns einen Beweis für die Richtigkeit der doppelten Formel des Kaliumpersulfates.

Ist M das der Formel entsprechende Molekulargewicht und M_w das in wässeriger Lösung gefundene, so kann man $M = i M_w$ setzen, wo i eine grosse Zahl darstellt, die grösser als 1 und bis 4 oder 5 wachsen kann.

Der Faktor i giebt das Verhältnis der Anzahl der in der Lösung wirklich vorhandenen zu der nach der Formel anzunehmenden Zahl der Molekel an. Haben wir nämlich in der Lösung N Molekeln eines Salzes, von dem jede Molekel in n Ionen zerfallen kann, und stellt x den Bruchteil dar, welcher zerfallen ist, so ist:

$$\frac{(1-x)N + xnN}{N} = (1-x) + nx = i.$$

Für unser Salz ist $n = 2$ für die Formel KSO_4 und $n = 3$ für die doppelte Form $K_2S_2O_8$. Das x, d. h. den Grad der Dissocation, kann man ferner aus dem elektrischen Leitvermögen der Salze berechnen, wenn man in erster Annäherung das Leitvermögen und den Grad der Dissociation als einander proportional annimmt. Bezeichnen wir das molekulare Leitvermögen des gelösten Salzes bei der jeweiligen Ver-

dünnung mit μ_v, bei unendlich grosser Verdünnung dagegen, wo ein vollständiger Zerfall der gelösten Molekel in ihre Ionen angenommen werden muss, mit μ_∞, so ist:

$$x = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}.$$

Es wurden demnach für dieselben Lösungen, die zur Ermittlung der Gefrierpunktserniedrigung gedient hatten, auch die molekularen Leitvermögen mit Hilfe der bekannten von Kohlrausch entwickelten Methode bestimmt. Die Werte waren:

No.	μ_v	Gehalt der Lösung
I.	118·2	1 Äquivalent auf 29·544 Liter
II.	115·32	1 „ „ 25·93 „
III.	109·74	1 „ „ 13·002 „
IV.	126·93	1 „ „ 40·306 „

Setzt man für μ_∞ den Wert ein, welchen eine $\frac{1}{1024}$-normale Lösung ergab, nämlich 145·89, so ergeben sich für die untersuchten Lösungen folgende Werte von x:

I.	0·8102
II.	0·7905
III.	0·7522
IV.	0·8700

Vergleicht man nun das aus der Gefrierpunktserniedrigung berechnete i_Δ mit dem i_1 bez. i_2, das sich aus dem Leitvermögen ergiebt, je nachdem man den Zerfall des Salzes in zwei oder drei Ionen annimmt, je nachdem man ihm also die einfache oder die doppelte Formel zuschreibt, so ergiebt sich:

	Für KSO_4		Für $K_2S_2O_8$	
No.	i_Δ	i_1	i_Δ	i_2
I.	1·3131	1·8102	2·6262	2·6205
II.	1·2758	1·7905	2·5516	2·5810
III.	1·2589	1·7522	2·5178	2·5044
IV.	1·3648	1·8700	2·7296	2·7400

Ein Blick auf diese Zahlen lehrt unzweideutig, dass dem Salz die doppelte Formel zukommt.

Ein weiterer Beleg für diese Folgerung lässt sich mit Hilfe der von Ostwald entdeckten Gesetzmässigkeit erbringen, der zufolge zwischen der Zunahme der auf äquivalente Mengen bezogenen Leitfähigkeiten bei Verdünnung der Lösungen von 32 Litern auf 1024 Liter und

der Anzahl der Ionen, in welche das gelöste Salz zerfällt, eine nahe Beziehung besteht. Die besagte Zunahme beträgt für die Salze einbasischer Säuren 10—15, für die zweibasischer 20—25 u. s. f.

Dr. Walker fand für die Zunahme der Leitfähigkeiten den Wert $\Delta = 15{\cdot}5$ und stützte darauf seine Behauptung, das Kaliumpersulfat gehöre einer einbasischen Säure an, habe also die Formel KSO_4. Nun hat aber Walker nicht die sonst übliche Differenz $\mu_{1024} - \mu_{32}$ genommen, sondern $\mu_{1024} - \mu_{64}$. Eine erneute Bestimmung des molekularen Leitvermögens des Kaliumpersulfates bei 25° in Verdünnungen von 32 bis zu 1024 Litern ergab mir folgende Werte:

V	μ	μ	Mittel
32	122·00	122·01	122·005
64	129·42	130·84	130·13
128	132·03	136·00	134·02
256	138·00	140·12	139·06
512	142·0	144·0	143·00
1024	145·43	146·35	145·89

$\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32} : 23{\cdot}88.$

Nach unseren Messungen wäre also diese Differenz $\Delta = 24$ ca., d. h. ein Wert, wie ihn Ostwald für die Salze zweibasischer Säuren gefunden hat. Danach käme also auch dieser Gesetzmässigkeit zufolge dem Kaliumpersulfat die Formel $K_2S_2O_8$ zu.

Ammoniumpersulfat.

In gleicher Weise wie das Kaliumsalz stellte ich durch Elektrolyse des sauren schwefelsauren Ammonium grössere Mengen des Ammoniumpersulfates dar. Da dieses Salz aber sehr viel leichter löslich ist, so war es einigermassen schwierig, dasselbe in grösseren Quantitäten rein zu erhalten. Es setzt sich beim Gelingen des Prozesses ein weisser, klebriger Niederschlag ab, der auf der Saugpumpe unter Ausschluss der feuchten Luft abfiltriert und aus lauwarmem Wasser umkrystallisiert wurde. Die Krystalle waren schön ausgebildete, rhombische Tafeln, die zuweilen 1—2 qcm gross waren. Die Analysen ergaben, dass das Salz hinreichend rein war. Es wurde das Salz mit Salzsäure erwärmt und die entstandene H_2SO_4 durch $BaCl_2$ gefällt.

	Angew. Menge	Baryumsulfat	
		Gef.	Ber.
I.	0·9887 g	1·9995	2·0207
II.	1·3087 g	2·6708	2·6748

Totale Menge an SO_4.

	Gef.	Ber.
I.	83·2%	84·2%
II.	84·0%	84·2%

Durch Titrierung mit Mohrschem Salze wurde die Menge des aktiven Sauerstoffs bestimmt. Es ergab sich:

	Angew. Menge	Aktiver Sauerstoff	
		Gef.	Ber.
I.	0·4573 g	0·03145	0·03209
II.	0·9122 g	0·0641	0·0640

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes wurden die Gefrierpunkte der Lösungen von verschiedenen Konzentrationen ermittelt. Es ergaben sich folgende Resultate:

No.	d	g	G	A	M
I.	1·00420	1·4131	150·7575	0·205	86·41
II.	1·00439	1·1850	129·8786	0·203	84·94
III.	1·001724	0·4220	129·9597	0·073	84·07
IV.	1·00378	0·9588	130·1345	0·161	86·49

Unter Annahme der doppelten Formel $(NH_4)_2 S_2 O_8$ auch für dieses Salz, wonach dasselbe in drei Ionen zerfallen müsste, würde der Grenzwert des Molekulargewichtes

$$M = \frac{228}{3} = 76$$

sein.

Das molekulare Leitvermögen derselben Lösung ergab sich wie folgt:

No.	μ_v	Gehalt der Lösung
I.	109·41	1 Äquivalent auf 12·225 Liter
II.	112·40	1 „ „ 12·553 „
III.	120·94	1 „ „ 35·16 „
IV.	117·66	1 „ „ 15·528 „

Aus dem molekularen Leitvermögen wurde der Dissociationsgrad berechnet, unter der Voraussetzung, dass man für μ_∞ denselben Wert nehmen kann, wie für das Kaliumsalz. In der That zeigen die Bestimmungen des Leitvermögens eine völlige Analogie mit dem Kaliumsalz. Es berechnen sich die Faktoren der einzelnen Lösungen zu nachfolgenden Werten:

	Für NH_4SO_4.		Für $(NH_4)_2S_2O_8$.	
No.	i_Δ	$i_{\mu v}$	i_Δ	$i_{\mu v}$
I.	1·326	1·750	2·652	2·501
II.	1·3483	1·7705	2·6966	2·5410
III.	1·358	1·829	2·716	2·659
IV.	1·3227	1·8065	2·6454	2·6130

Auch bei diesem Salze stimmen also die auf zwei voneinander völlig unabhängigen Wegen gewonnenen Werte der Arrhenius-van't Hoff-schen Zahl i überein, wenn man den Rechnungen die doppelte Formel $(NH_4)_2S_2O_8$ zu Grunde legt.

Kaliumpermolybdat.

Nachdem die Versuche mit überschwefelsauren Salzen unzweideutig die Bibasicität der Überschwefelsäure ergeben hatten, schien es von Interesse zu sein, die in neuerer Zeit von Péchard[1]) aufgefundenen übermolybdänsauren Salze in derselben Richtung zu untersuchen.

Nach der Angabe Péchards stellte ich das Kaliumpermolybdat aus dem Kaliumtrimolybdat dar. Zur Darstellung des Kaliumtrimolybdates wurde die wasserfreie, käufliche Molybdänsäure mit Kaliumkarbonat gekocht. Aus der filtrierten Lösung scheidet sich das Kaliumtrimolybdat in verfilzten, weissen Krystallen aus. Das Kaliumtrimolybdat wurde umgeschmolzen, bis es zu einer hellen Substanz erstarrte. Die fein gepulverte Masse wurde mit Wasserstoffsuperoxyd von 20 % versetzt, wobei meistens eine so heftige Reaktion auftrat, dass für Kühlung gesorgt werden musste. Aus der schön orangefarbenen Lösung schieden sich nach einigen Tagen die Krystalle in gut ausgebildeten Formen aus. Die Zusammensetzung des im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salzes wurde durch Bestimmung der Molybdänsäure (MoO_3) ermittelt.

Das mit einer Säure versetzte Salz wurde erhitzt, die Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul versetzt und darauf vorsichtig Ammoniak hinzugefügt, bis der Niederschlag eine braune Farbe annahm. Der abfiltrierte, mit einer verdünnten Auflösung von Merkuronitrat ausgewaschene Niederschlag wurde nach dem Trocknen im Wasserstoffstrom geglüht, wobei sich die Molybdänsäure bekanntlich zu MoO_2 reduziert. Die Analysen ergaben, dass die wasserfreie Verbindung $KMoO_4$ vorlag.

[1]) Compt. rend. Bd. I, S. 720. 1891.

	Angew. Menge	MoO_3 Gef.	MoO_3 Ber.
I.	0·6775 g	0·4325	0·4357
II.	0·5169 g	0·3320	0·3324

das heisst

	MoO_3.	
I.	71·80%	72·34%
II.	72·25%	72·34%

Das durch Einwirkung von H_2O_2 auf das gewöhnliche Ammoniummolybdat dargestellte, im Vakuum getrocknete Ammoniumpermolybdat wurde zur Ermittlung seiner Zusammensetzung einfach im Wasserstoffstrome geglüht.

	Angew. Menge	MoO_2 Gef.	MoO_2 Ber.
I.	0·9364 g	0·6734	0·6733
II.	1·2205 g	0·8770	0·8776

das heisst

	MoO_3	
I.	80·89%	80·89%
II.	80·82%	80·89%

Es wurden mit dem Beckmannschen Apparat einige Gefrierpunktsbestimmungen zunächst mit Lösungen des Kaliumpermolybdates vorgenommen, deren Resultate in nachstehender Tabelle enthalten sind.

No.	d	g	G	Δ	M
I.	1·00806	1·0911	100·1892	0·101	203·79
II.	1·0075	1·0198	100·5288	0·086	222·95
III.	1·0099	1·6059	100·0134	0·138	219·9

Das molekulare Leitvermögen der Lösungen war:

No.	μ_v	Gehalt der Lösung
I.	90·5	1 Äquivalent auf 18·323 Liter
II.	92·1	1 „ „ 19·668 „
III.	85·4	1 „ „ 12·469 „

Die drei Versuche ergaben für das Kaliumpermolybdat das Molekulargewicht 203·79, 220 und 223 ca., während die Theorie es zu 199 ergiebt. Es zeigt somit das Kaliumpermolybdat angenähert die normale Gefrierpunktserniedrigung für die einfache Formel $KMoO_4$.

Der Schluss, dass dem Salze die einfache Formel $KMoO_4$ zukommt, wäre aber ein irriger, da die Lösungen verhältnismässig gut leiten, mithin ein Zerfall des Salzes in Ionen anzunehmen ist, so dass dem Salz unzweifelhaft die doppelte Formel zuzuschreiben ist.

Dasselbe Resultat fanden wir für das Ammoniumpermolybdat. Die Gefrierpunktserniedrigungen ergaben das Molekulargewicht:

No.	d	g	G	Δ	M
I.	1·0020	0·6355	100·0242	0·065	184·74
II.	1·0029	1·0807	100·00	0·110	185·69
III.	1·0060	2·2143	194·143	0·113	190·76

Auch hier finden wir einen Wert, der höher ist, als der für NH_4MoO_4 berechnete: 178. Die Molekulargewichte könnten, falls die Formel NH_4MoO_4 gültig wäre, nur in den Grenzen 178 und 89 liegen, auf keinen Fall höher als 178, wie es unser Salz zeigt. Die doppelte Formel $(NH_4)_2Mo_2O_8$ dürfte also auch hier die richtige sein, da das Ammoniumpermolybdat ebenfalls gut leitet, wie die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Daten erweisen.

No.	μ_v	Gehalt der Lösung
I.	109·01	1 Äquivalent auf 28·138 Liter
II.	88·12	1 „ „ 16·60 „
III.	67·88	1 „ „ 15·65 „

Vorstehende Untersuchung wurde auf Veranlassung von Herrn Dr. Hans Jahn in der physikalisch-chemischen Abteilung des II. chemischen Institutes der Universität Berlin ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Dr. Jahn für die vielseitige Unterstützung bei der Ausführung der Untersuchungen meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Berlin, II. chemisches Institut der Universität, Juli 1893.

Über eigentümliche Isomerie-Erscheinungen.

Von

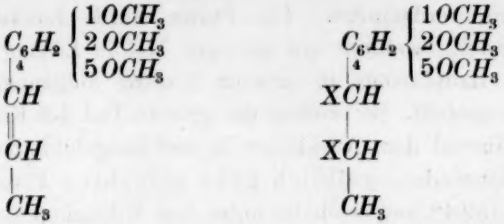
Rudolf Fabinyi.

Gelegentlich der Darstellung gewisser anorganischer und organischer Präparate ist mir schon mehrfach der eigentümliche Einfluss aufgefallen, welchen die Reihenfolge der aufeinander zur Wirkung gelangenden Ingredienzien auf den Charakter des Endresultates ausübt.

Wenn zur Darstellung eines Körpers *A* drei voneinander verschiedene Substanzen *a*, *b*, *c* zur Wirkung gelangen müssen, und wenn die chemische Natur einer dieser Substanzen *a* derartig ist, dass zwischen ihr und einer der andern, *b* oder *c*, keine chemische Metamorphose eintritt, sondern nur bei gleichzeitiger oder aufeinander folgender Einwirkung beider Substanzen *b* und *c*, so habe ich bemerkt, dass deutlich ausgeprägte Verschiedenheiten in den Eigenschaften des resultierenden Produktes zur Erscheinung gelangen, je nachdem *b* oder *c* zuerst auf *a* wirkt. Diese Verschiedenheiten können mehr oder minder tiefgehender Art sein, sie äussern sich in der Farbe, der Gestalt, dem ganzen äussern Aussehen, dem Schmelzpunkt, der Löslichkeit u. s. w. und adhärieren diesen Körpern derartig, dass sie unter gewissen Umständen auch auf gleich konstituierte Derivate dieser Körper in relativ gleichem Masse vererbt werden können.

Ein insbesondere schönes Beispiel eines solchen Verhaltens bieten die interessanten Eigentümlichkeiten der salzsauren, bromwasserstoffsauren und schwefelsauren Salze der von mir im Laufe des vergangenen Sommers (1892) dargestellten Asarylaldoxime.

In der Absicht, zur Entscheidung der noch nicht endgültig erledigten Frage, ob gewisse substituierende Gruppen, insbesondere die Halogene, in asymmetrischen Kohlenstoffverbindungen eine Vernichtung der optischen Aktivität trotz Erhaltung der Asymmetrie herbeiführen können oder nicht, vielleicht einen Beitrag liefern zu können, hatte ich es versucht in die Propenyl-Kette des mir leicht zugänglichen Asarons Halogene einzuführen, wodurch Moleküle mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen entstehen müssten.



Es war mir indes nicht möglich, trotz mannigfacher Anordnung der Versuchsbedingungen, fassbare Halogen-Derivate des Asarons zu erhalten. Mehr Aussicht auf Erfolg schien mir die bekannte Nitrosylchlorid-Reaktion zu bieten, welche besonders O. Wallach zu so glänzenden Resultaten geführt hatte, wenngleich in diesem Falle nur ein gemischtes, die *NO*- und *Cl*-Gruppe enthaltendes Produkt zu gewärtigen war. Mit Amylnitrit in essigsaurer Lösung nach Wallachs Vorschrift arbeitend, konnten jedoch nur verharzte, ganz unbrauchbare Körper gewonnen werden. Nachdem ich statt Eisessig absoluten Alkohol als Lösungsmittel verwandte und die genau entsprechende Menge frischen Amylnitrits zu der durch Eis und Kochsalz gekühlten Lösung des Asarons hinzugab, hierauf tropfenweise unter Schüttlung die berechnete Menge der mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols verdünnten 36·8 % tigen Salzsäure, konnte nach einigen Stunden eine krystallinische Ausscheidung bemerkt werden, welche durch Verdünnen der dunkelrot gewordenen Flüssigkeit mit wasserfreiem Äther — in welchem der neue Körper ganz unlöslich ist — wesentlich beschleunigt wurde. Die so erhaltene Substanz krystallisierte in zu Rosetten und Büscheln vereinigten, ziemlich grossen Prismen von bräunlich-grüner Farbe, im durchfallenden Lichte unter dem Mikroskop dunkel goldgelb erscheinend. Ich möchte hier sofort bemerken, dass die gleiche Darstellungsweise ohne Ausnahme immer zu demselben Resultat führt, gleichviel ob man geringere oder grössere Mengen (2 — 100 g) Asaron auf einmal verarbeitet, und dass sich die Ausbeute an dem neuen Körper, wenn immer für gute Kühlung Sorge getragen wird, zwischen 45 — 50 % der berechneten Menge bewegt. Versuche, welche bei höherer, bis zu + 10° gehender Temperatur angestellt wurden, haben denselben Körper, wenngleich in geringerer Ausbeute und mit etwas dunklerer Farbe, ergeben[1]).

Nach dem Absaugen der Flüssigkeit wurde die ziemlich spröde Substanz im Mörser verrieben und mit absolutem Äther so lange gewaschen, bis die letzten Anteile der Waschflüssigkeit, ohne eine Spur

[1]) Aus den Mutterlaugen können, besonders wenn bei höherer Temperatur operiert wird, bedeutende Mengen von Asarylaldehyd gewonnen werden.

zu hinterlassen, verdampften. Das Pulver wurde hierauf mit kaltem Eisessig behandelt, wodurch ein geringer Teil in Lösung ging, die zurückbleibende Hauptmenge in heissem Eisessig aufgenommen und zur Krystallisation gestellt. Bei weitem der grösste Teil des Körpers scheidet sich schon während dem Auskühlen in wohlausgebildeten, irisierenden und goldig glänzenden, gelblich grün gefärbten Prismen aus, vom Schmelzpunkt 159·4°, und erscheint unter dem Mikroskop von vollkommen gleicher Form und Farbe. Ein gleich wiederholtes und auch drittes Umkrystallisieren aus Eisessig ändert an dem Körper, mit Ausnahme der Farbe, welche in ein etwas helleres und glänzenderes Grün übergeht, nichts.

Die neue Substanz ist jedoch nicht das erwartete Nitrosochlorid des Asarons, sondern, wie sich aus folgenden Analysen und dem weiter zu beschreibenden Verhalten der Verbindung ergiebt, das salzsaure Salz des Asarylaldoximes.

Versuchsbelege.

a. Kohlenstoff und Wasserstoff.

	I.	II.
Verbrannte Substanz	0·2319	0·2383 g
Erhalten an CO_2	0·4085	0·4241 g
„ „ H_2O	0·1180	0·1225 g
Kohlenstoff	48·04%	48·54%
Wasserstoff	5·65%	5·71%

b. Chlorbestimmungen.

1. Durch Zusammenschmelzen mit $KNaCO_3$ und KNO_3, erhalten aus 0·4186 g Substanz 0·2458 g $AgCl$ 14·49% Cl.
2. Durch Titration der mit Wasser zerlegten Substanz mit $^1/_{10}$-norm. Natronlauge, auf 0·2969 g Subst. verbraucht 12·10 ccm $^1/_{10}$ $NaOH$ 14·49% Cl.

c. Stickstoffbestimmungen,

Nach der von mir begründeten Methode der Stickstoffbestimmung in Aldoximen, Ketoximen und ihren Derivaten, Oxydation mit Eisenchlorid in mit Salzsäure angesäuerter Lösung, und jodometrische Messung des unverbrauchten Eisenchlorids.

Angewandte Substanz	0·3000 g	0·3000 g
Zur Oxyd. verbrauchtes Eisenchlorid	0·3780 g	0·3844 g
Gehalt an Stickstoff	0·01623 g	0·01659 g
Prozente Stickstoff	5·41 g	5·53 g

d. Bestimmung des Gehaltes an Methoxyl (OCH_3), nach der Methode von Zeisel.

Angewandte Substanz	0·2682 g
Gewonnenes Jodsilber	0·7650 g
	% OCH_3 37·74.

			Berechnet für: $C_6H_2\begin{cases}(OCH_3)_3\\CH.NOH.HCl.\end{cases}$
	I.	II.	247·4
Kohlenstoff	48·04	48·54	48·50
Wasserstoff	5·65	5·71	5·66
Stickstoff	5·53	5·41	5·66
Chlor	14·42	14·49	14·31
Sauerstoff	26·36	25·85	25·87
	100·00	100·00	100·00
OCH_3 %	37·74		37·59

Es mussten mithin in dieser Reaktion die zwei endständigen Kohlenstoffatome der Propenylkette des Asarons in der Form des Äthylidens abgespalten worden sein. Die nähere Untersuchung der Mutterlauge ergab denn auch wirklich bedeutende Mengen an Aldehyd. Somit liesse sich der Verlauf der Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure auf Asaron in folgender Weise deuten:

Das durch die Einwirkung der Salzsäure auf Amylnitrit in erster Linie zur Bildung gelangende Nitrosylchlorid:

$$C_5H_{11}.O\,NO + H\,Cl = C_5H_{11}.OH + ClNO,$$

wird durch das Wasser der Salzsäure in salpetrige und Salzsäure umgesetzt:

$$Cl.NO + H_2O = HCl + HO.NO.$$

Zwischen der salpetrigen Säure und dem Asaron vollzieht sich nun folgender Vorgang:

$$C_6H_2\begin{cases}(OCH_3)_3\\CH\\\vdots\\HO-N\end{cases} = CH.CH_3 = C_6H_2\begin{cases}(OCH_3)_3\\C^{-H}=N-OH\\\vdots\\O\end{cases} + CH_3.CHO$$

und die rückgebildete Salzsäure lagert sich an das Asarylaldoxim an.

Wird nun bei der Darstellung des salzsauren Asarylaldoximes die Reihenfolge der einwirkenden Ingredienzien verändert, also zu dem in absolutem Alkohol gelösten Asaron zunächst die entsprechende Menge der mit Alkohol verdünnten Salzsäure gegeben und hierauf das Amylnitrit zugetröpfelt, mit sorgfältigster Einhaltung der übrigen Versuchsbedingungen, so resultiert ein roter Körper, welcher nach der entsprechenden Reinigung mit Äther, und zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig, ziegelrote Prismen bildet, im reflektierten Lichte mit prachtvoll rotem und blauem Metallglanze irisiert und unter dem Mi-

kroskope vollständig einheitlich erscheint, von dunkel goldgelber Farbe. Die neue Verbindung schmilzt bei 161·6°.

Die Analyse dieser Verbindung beweist die gleiche Zusammensetzung mit der vorigen.

Versuchsbelege.

a. Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff.

	I.	II.
Verbrannte Substanz	0·2268 g	0·2350 g
Erhalten an CO_2	0·4001	0·4173
„ „ H_2O	0·1163	0·1223
% an Kohlenstoff	48·11	48·43
% an Wasserstoff	5·69	5·78

b. Chlorbestimmungen.

1. Durch Zusammenschmelzen mit $KNaCO_3$, erhalten aus 0·4125 g Substanz 0·2441 g $AgCl$ 14·43% Cl.
2. Durch Titrierung der mit Wasser zerlegten Substanz mit $^1/_{10}$-norm. $NaOH$, auf 0·2936 g verbraucht 11·95 ccm $^1/_{10}$ $NaOH$ 14·41% Cl.

c. Bestimmung des Stickstoffs.

1. Durch Oxydation mit Eisenchlorid und jodometrische Bestimmung des unverbrauchten Fe_2Cl_6.

	I.	II.
Angewandte Substanz	0·5072 g	0·5176 g
Zur Oxydation verbrauchtes Fe_2Cl_6	0·6801	0·6896
Gehalt an Stickstoff	0·029351 g	0·02976
	5·78%	5·74%

2. Durch Oxydation mit Eisenchlorid und Messen des entwickelten Stickstoffoxyduls.

Angewandte Substanz	0·4285 g
Volumen des N_2O, feucht gemessen	22·0 ccm
Temperatur	20·6° C.
Barometer	736·3 mm
Gewicht von 1 Liter N_2O angenommen zu	1·974 g
Reduziertes Volumen des N_2O	19·3 ccm
entsprechend Stickstoff	0·024245 g

Stickstoff in % = 5·66.

	I.	II.	Berechnet für: $C_6H_2\begin{cases}(OCH_3)_2\\CH.NOH.HCl\end{cases}$ 247·4
Kohlenstoff	48·11	48·43	48·50
Wasserstoff	5·69	5·78	5·66
Stickstoff	5·74 (5·78)	5·66	5·66
Chlor	14·43	14·41	14·31
Sauerstoff	26·03	25·72	25·87
	100·00	100·00	100·00

Beide Körper werden schon durch überschüssiges kaltes Wasser, unter Abspaltung von Salzsäure, zerlegt, doch nicht mit derselben Leichtigkeit, und zwar widersteht die rote Verbindung der völligen Zerlegung etwas länger wie die grüne. Es entstehen hell tongelb gefärbte, chlorfreie Verbindungen, deren Färbung jedoch sehr deutliche Unterschiede zeigt. Sie sind in heissem Wasser löslich und krystallisieren in fettglänzenden, zugespitzten, breiten, grossen Blättchen. Die Farbe der aus dem roten Körper entstandenen Verbindung ist heller, mit einem Stich ins gelbliche, während die andere Verbindung mehr grau gefärbt ist, mit einem Stich ins rötliche. Diese Unterschiede bleiben anfänglich auch nach wiederholtem Umkrystallisieren bestehen. Ebenso ein wenn auch geringer Unterschied im Schmelzpunkte, der nach vielen Bestimmungen im Durchschnitt 0·5° beträgt. Der Schmelzpunkt der aus dem roten Körper erhaltenen Verbindung liegt bei 138·6°, derjenige der anderen bei 138·1°.

Die Analyse, Molekulargewicht und der weitere Befund zeigen, dass in diesen Verbindungen Asarylaldoxime vorliegen.

Analytische Belege.

A. Aldoxim (α) aus dem roten Körper.

a. Kohlenstoff und Wasserstoff.

	I.	II.
Substanz	0·2209	0·2207
CO_2	0·4585	0·4594
H_2O	0·1233	0·1244
Kohlenstoff %	56·60	56·77
Wasserstoff „	6·20	6·26

b. Bestimmung des Stickstoffes. Oxyd. mit Eisenchlorid etc.

Oxydierte Substanz	0·5126 g
Verbrauchtes Fe_2Cl_6	0·8012 g
Stickstoff %	6·74.

c. Molekulargewicht. Lösungsmittel: Urethan. (Molekulare Depression nach Eykman = 50.)

	Gefrierpunkt des Urethans	5·155°;	Menge	12·8745 g	
1.	„ der Lösung	3·645°;	mit	0·8122 g	Substanz
2.	„ „ „	2·260°;	„	1·6028 g	„

Depression: 1. 1·510°
2. 2·895°.

Molekulargewicht:	1.	209	Mittel 212	Berechnet: 211
	2.	215		

B. Aldoxim (β) aus dem grünen Körper.

a. Bestimmung des Stickstoffs. Oxydation mit Eisenchlorid etc.

Oxydierte Substanz	0·5170 g
Verbrauchtes Fe_2Cl_6	0·8152
Stickstoff	6·8 %

b. Molekulargewicht. Lösungsmittel Urethan.

Gefrierpunkt des Urethans	5·235°;	Menge	14·5735 g	
1. „ der Lösung	4·360°,	mit	0·5213 g	Substanz
2. „ „ „	3·400°,	„	1·1252 g	„

Demnach Depression 1. 0·875°
2. 1·835°

Molekulargewicht	1. 204·4 / 2. 210·4	Mittel 207·4	Berechnet 211

	Aldoxim. α. I.	α. II.	β.	Berechnet für: $C_6H_2\begin{cases}(OCH_3)_2\\CH.NOH\end{cases}$ 211
Kohlenstoff	56·60	56·77	—	56·87
Wasserstoff	6·20	6·26	—	6·16
Stickstoff	—	6·74	6·80	6·64
Sauerstoff	—	30·23	—	30·33
		100·00		100.00
Molekulargewicht	212		207·4	211.

Die gleiche Zerlegung erfahren die salzsauren Aldoxime durch Natronlauge oder Ammoniak. Von dem durch Zersetzung der grünen Verbindung mit Ammoniakgas in absoluter alkoholischer Lösung erhaltenen, aus Wasser zweimal umkrystallisierten Körper liegen zwei Kohlenstoff- und Wasserstoff- und eine Stickstoffbestimmung vor. Von den durch Natronlauge erhaltenen wurde bisher nur der Stickstoffgehalt bestimmt.

A. Analytische Resultate des aus der grünen Verbindung durch Zerlegung mit Ammoniakgas erhaltenen Aldoximes.

a. Kohlenstoff und Wasserstoff.

Verbrannte Substanzmenge	0·2195 g	0·2249 g
Erhalten an CO_2	0·4582	0·4663
„ „ H_2O	0·1302	0·1282
Kohlenstoff	56·92 %	56·54 %
Wasserstoff	6·59 „	6·33 „

b. Stickstoffbestimmung. Durch Oxydation mit Eisenchlorid etc.

Oxydierte Substanz	0·3913 g
Zur Oxydation verbraucht Fe_2Cl_6	0·59793 g
Stickstoff	6·59 %

c. Molekulargewichtsbestimmung. Lösungsmittel Urethan.

Gefrierpunkt des Urethans		5·220°;	Menge	12·2132 g	
1. „ der Lösung		3·950°;	mit	0·6528 g	Substanz
2. „ „ „		2·695°;	„	1·3246 g	„
Depression	1.	1·270°			
	2.	2·525°.			
Molekulargewicht:	1.	210·4	Mittel: 212·5	Berechnet 211.	
	2.	214·7			

B. Grüne Verbindung mit $^1/_{10}$-normaler Natronlauge zersetzt, zweimal aus Wasser krystallisiert.

Stickstoffbestimmung. Mit Eisenchlorid.

Oxydierte Substanz	0·5117 g
Zur Oxydation verbrauchtes Fe_2Cl_6	0·8017 g
Stickstoff	6·76%

C. Rote Verbindung mit $^1/_{10}$-normaler Natronlauge zersetzt, zweimal aus Wasser krystallisiert.

Stickstoffbestimmung. Mit Eisenchlorid.

Oxydierte Substanz	0·5041 g
Zur Oxydation verbrauchtes Fe_2Cl_6	0·7869 g
Stickstoff	6·73%.

	Aldoxim aus der grünen, aus der roten Verbindung mit $NaOH$ erhalten		Aldoxim aus der grünen Verbind. mit NH_3-Gas erhalten		Berechnet für $C_6H_5\begin{cases}OCH_3\\CH.NOH\end{cases}_3$ 211
			I.	II.	
Kohlenstoff	—	—	56·92	56·54	56·87
Wasserstoff	—	—	6·59	6·33	6·16
Stickstoff	6·76	6·73	6·59		6·64
. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .		. . . . .
Sauerstoff			29·90	30·54	30·33
			100·00	100·00	100·00
Molekulargewicht			212·5		211

Sämtliche aus dem grünen Salz durch Wasser, Natronlauge oder Ammoniak erhaltenen Aldoxime sind ihrem Farbentone und Schmelzpunkte nach von den analogen, aus der roten Verbindung erhaltenen Aldoximen etwas verschieden, doch stimmen die auf verschiedene Weise aus ein und demselben salzsauren Salz erhaltenen Aldoxime auch nicht genau überein. Sie sind sich zwar sehr ähnlich, und doch sind Nuancierungen der Färbung, etwas verschiedene Ausbildung der Krystalle, kleine Differenzen der Schmelzpunkte deutlich zu erkennen, wenngleich

die Darstellung dieser Körper auch aus derselben Menge Substanz, Lösungsmittel, bei der gleichen Temperatur und gleicher Abkühlung, in gleichen Gefässen erfolgt. Durch mehrmaliges, unter den gleichen Bedingungen erfolgtes Umkrystallisieren verschwinden zwar diese Verschiedenheiten der aus ein und demselben salzsauren Salze erhaltenen Aldoxime allmählich, doch ist es mir bisher nicht gelungen, durch einfaches Umkrystallisieren, wenn auch mit Zuziehung von Tierkohle, die Differenzen zwischen den aus dem grünen und den aus dem roten salzsauren Salze herstammenden Aldoximen vollständig zum Verschwinden zu bringen, wenngleich diese Unterschiede, im Vergleich mit den ursprünglichen, nunmehr sehr geringfügig sind. Ich dachte anfänglich in den zwei Aldoxim-Serien die zwei stereoisomeren, syn und anti Asarylaldoxime, respektive deren gewisse Modifikationen erhalten zu haben. Doch ist diese in anbetracht der geringen Verschiedenheiten der dargestellten Körper von Anfang an durchaus nicht sehr wahrscheinliche Annahme durch das Studium der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf diese Körper völlig hinfällig geworden. Sämtliche ob aus der roten oder der grünen Verbindung dargestellten Aldoxim-Modifikationen sind nämlich auf die leichteste Weise in die Acetylverbindungen überführbar. Mithin sind dieselben als Modifikationen ein und desselben, und zwar des Anti-Asarylaldoxims, anzusprechen:

$$H-\underset{\underset{N-OH}{\|}}{C}-C_6H_2\{(OCH_3)_3$$

Sämtliche aus der grünen Verbindung auf verschiedene Weise dargestellten Aldoxime geben dieselbe Acetylverbindung vom Schmelzpunkte 139·8° (aus Wasser krystallisiert) und etwas gelblich-hellgrauer Farbe, während die aus der roten Verbindung herstammenden eine etwas grünlich-hellgraue Farbe besitzen und bei 139·9° schmelzen. Durch Zerlegung der Acetylverbindungen durch kohlensaures Natrium scheint in Bezug auf Färbung, Schmelzpunkt, Krystallform aus sämtlichen Modifikationen ein und dasselbe Aldoxim zurückgebildet zu werden.

Es mangelte mir bisher an Zeit die Analysen der Acetylverbindungen auszuführen, doch habe ich vorderhand das Molekulargewicht der Acetylverbindung aus dem α-Aldoxim (herstammend aus dem roten salzsauren Salz durch Zerlegung mit Wasser) und dem β-Aldoxim (aus dem grünen Salz) bestimmt.

Acetylverbindung des α-Aldoxims.

Lösungsmittel Urethan.

Erstarrungspunkt des reinen Urethans		4·935°;	Menge	11·1954 g
1. „ der Lösung		3·835°;	Substanz	0·6106 g
2. „ „ „		2.415°;	„	1·4169 g
Depression	1. 1·100°			
	2. 2·520°			
Molekulargewicht	1. 248	Mittel 249·5		Berechnet: 253
	2. 251			

Acetylverbindung des β-Aldoxims.

Erstarrungspunkt des reinen Urethans		5·205°;	Menge	12·8598 g
1. „ der Lösung		4·530°;	Substanz	0·4259 g
2. „ „ „		3·200°;	„	1·3238 g
Depression	1. 0·675°			
	2. 2·005°			
Molekulargewicht	1. 245·4	Mittel 251		Berechnet: 253
	2. 256·7			

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure und Amylnitrit auf Asaron.

Wird an Stelle der Salzsäure mit Alkohol verdünnte Bromwasserstoffsäure verwendet, so ist der Verlauf der Reaktion der oben beschriebenen gleich. Es bildet sich das bromwasserstoffsaure Salz des Asarylaldoximes. Die Reihenfolge der aufeinander einwirkenden Ingredienzien äussert sich in diesem Falle mit derselben Regelmässigkeit, wie bei Anwendung von Salzsäure.

a) Asaron mit der entsprechenden Menge von Amylnitrit in absolut alkoholischer Lösung gemischt, gut gekühlt, giebt beim Eintröpfeln der berechneten Menge von Bromwasserstoffsäure u. s. w. ein nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 163·7° schmelzendes Salz des Aldoximes, von gelblich-hellbrauner Farbe, prächtigem Glanz, irisierend, an braune Bronze erinnernd, in zugespitzten kleinen Prismen krystallisiert, leicht löslich in Eisessig.

b. Asaron, mit der entsprechenden Menge von Bromwasserstoffsäure gemischt, giebt beim Eintröpfeln der berechneten Menge von Amylnitrit u. s. w. ein nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 161·9° schmelzendes Salz des Aldoximes, von prächtig hell und rein roter Bronzefarbe, ausnehmend glanzvoll, irisierend, dem obigen gleich krystallisiert, aber in Eisessig bedeutend schwieriger löslich.

Durch Zersetzen mit Wasser oder Lauge entstehen aus beiden voneinander in Farbe, ganzem äusseren Aussehen und Schmelzpunkte verschiedene Anti-Aldoxime der gleichen Ordnung, wie aus den salzsauren Salzen.

Ich muss hierbei aber bemerken, dass ich bei der Darstellung des braunen bromwasserstoffsauren Aldoxims auch die Bildung einer zwar geringen Menge des roten Salzes vom Schmelzpunkte 161·9° konstatiert habe, während aus der Mutterlauge des roten Salzes die braune Verbindung nicht erhältlich war.

Brombestimmung in den bromwasserstoffsauren Aldoximen.

1. 0·4703 g des roten Bromids wurden kalt mit Wasser zerlegt. Das Salz löst sich leicht auf, doch allsogleich trübt sich die Lösung durch die Ausscheidung gelblich gefärbter glitzernder Krystallblättchen des Aldoximes. Zur Neutralisierung wurden verbraucht 16·2 ccm $^1/_{10}$-norm. Natronlauge.

2. 0·5152 g des braunen Bromids ähnlich zersetzt, schieden nach erfolgter Lösung bräunlich gefärbte glitzernde Blättchen aus. Zur Neutralisierung der Lösung waren erforderlich 17·8 ccm $^1/_{10}$-norm. *NaOH*.

Hieraus berechnet sich für

	das rote Salz	das braune Salz	Berechnet für: $C_9H_2\begin{cases}(OCH_3)_3\\CH.NOH.HBr.\end{cases}$ 292
Br %	27·55	27·64	27·40

Einwirkung von Schwefelsäure und Amylnitrit auf Asaron.

Schwefelsäure und Amylnitrit erzeugen aus Asaron in absoluter alkoholischer Lösung das saure Schwefelsäure-Salz des Aldoxims. Auch bei dieser Reaktion ist die Reihenfolge der einwirkenden Ingredienzien von entscheidendem Einfluss auf die Eigenschaften des sich bildenden Aldoximsalzes, und zwar erscheint in der Reihenfolge: Asaron — Schwefelsäure und hierauf Amylnitrit, ein nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 143·0° schmelzendes, prächtig olivengrün gefärbtes, in Prismen krystallisierendes Salz, während die umgekehrte Reihenfolge ein glänzend zwiebelrotes bei 146·6° schmelzendes Salz von ähnlicher Krystallform ergiebt.

Das grüne Salz ist in Eisessig etwas schwerer löslich wie das rote.

Durch Zerlegen mit Wasser oder Lauge bilden sich aus diesen Salzen sehr leicht die entsprechenden Aldoxime. Dieselben sind aus Man-

gel an Zeit bisher nicht näher untersucht (Aldoxim aus dem grünen Salz. Schmelzpunkt 136°).

Beim Zerlegen von 0·2793 g des grünen Salzes mit Wasser wurden 18·15 ccm $^1/_{10}$-norm. Natronlauge zur Neutralisation der freigewordenen Schwefelsäure verbraucht, woraus sich die Menge der Schwefelsäure in

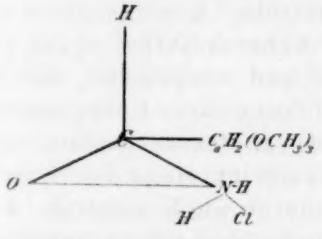
100 Teilen des grünen Salzes zu 31·84 ergiebt,

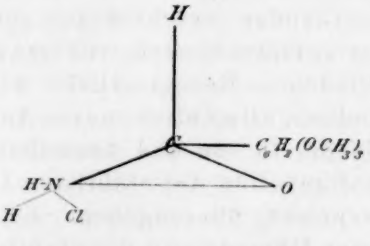
während sich auf die Formel:

$$C_6H_2\begin{cases}(OCH_3)_3\\CH.NOH.H_2SO_4\end{cases}$$ 31·72 berechnen.

Erklärungsversuch der beobachteten und ähnlicher Erscheinungen.

In anbetracht der nur physikalischen Unterschiede, welche die salzsauren, bromwasserstoff- und schwefelsauren Aldoxime untereinander aufweisen, ist wohl eine strukturelle Verschiedenheit im Aufbau der betreffenden Moleküle kaum anzunehmen. In den bisherigen Erörterungen ist aber auch kein zwingender Grund enthalten, diese Verbindungen unbedingt als die den gewöhnlichen Aldoximsalzen entsprechend aufgebauten Salze des Anti-Asarylaldoximes anzusprechen, und es könnte wohl möglich sein, dass den beobachteten ähnliche Verschiedenheiten in den physikalischen Eigenschaften durch eine partielle Asymmetrie der Konstitution bedingt werden, welcher Auffassung die folgenden Formelbilder entsprechen würden:





Allerdings müsste man dann, in anbetracht des Umstandes, dass schliesslich aus beiden Verbindungen, schon durch blosses Umkrystallisieren, ein und dasselbe Anti-Aldoxim erhalten wird, zu der wenig wahrscheinlichen Annahme einer molekularen Umlagerung seine Zuflucht nehmen. Aber auch andere, mir gewichtiger erscheinende Gründe, welche allsogleich angeführt werden sollen, sprechen gegen eine solche Auffassung und bestimmen mich, die Ursache dieser Erscheinungen in einer andern Richtung zu suchen.

Wenn ein in Lösung befindliches, also freibewegliches Körpersystem A in die Wirkungssphäre eines andern, heterogenen Systems B gelangt, so wird sich, auch in dem Falle, dass keine chemische Umsetzung zwischen den beiden Systemen eintritt, eine Wirkung infolge der Anziehungskräfte von B auf A, und reziprok, äussern müssen, welche gewisse Verschiebungen, Störungen der Gleichgewichtslage, der relativen Entfernungen der Atome voneinander und ihrer Bahnen verursachen muss.

Eine in ihren Einzelheiten von dieser verschiedene Perturbation des Körpersystems A wird stattfinden, wenn dasselbe der mechanischen Wirkung eines andern, dritten Systems C ausgesetzt wird. Es ist nun wohl kaum zu bezweifeln, dass, falls A die Eigenschaft besitzt, mit den Systemen B und C, wenn beide auf dasselbe zur Einwirkung gelangen, eine chemische Umsetzung eingehen kann, dass das Endresultat dieser Umsetzung bei sonst gleicher Zusammensetzung und Konstitution gewisse Verschiedenheiten seiner physikalischen Eigenschaften aufweisen wird, je nachdem zuerst das eine System B, oder das andere C, auf A zur Wirkung gelangt. Denn in dem ersten Falle trifft C auf das der Masse und der Natur von B entsprechend in einem bestimmten Grade perturbierte System A, während im zweiten Falle B auf das durch C in einem von dem vorigen verschiedenen Grade in seinem ursprünglichen Gleichgewichte gestörte System A einwirkt.

Es können sich demzufolge zwei Körper der gleichen Zusammensetzung und Struktur, aber in einem gewissen Grade voneinander verschiedener geometrischer Konfiguration und dem entsprechenden, voneinander wahrscheinlich etwas verschiedenem Energieinhalte bilden, und ausgerüstet mit der Tendenz, allmählich, unter Ausgleichung ihrer Energieunterschiede, in ein und denselben Körper, dessen geometrische Konfiguration der stabilsten Gleichgewichtslage des Systems entspricht, überzugehen. Es erscheint auch möglich, dass dieser Übergang in die stabile Gleichgewichtslage durch gewisse Einflüsse, welche auf die labilen Systeme z. B. erschütternd einwirken, beschleunigt, ja vielleicht in ganz kurzer Zeit herbeigeführt werden kann.

Ich habe nun bemerkt, dass die ursprünglich in augenfälligster Weise verschiedenen salzsauren Aldoxime durch sehr häufig wiederholtes Umkrystallisieren aus heissem Eisessig, wobei sich, ich möchte dies ausdrücklich betonen, ihre prozentische Zusammensetzung nicht im geringsten ändert, etwaige, die spezielle Färbung verursachende Verunrei-

nigungen also absolut ausgeschlossen erscheinen, — die sie unterscheidenden Merkmale allmählich einbüssen, und sich in Farbe, Schmelzpunkt und Löslichkeit stetig einander nähern. Ihre ausgeprägt rote, resp. grüne Färbung weicht immer mehr zurück und geht stufenweise in rötlich resp. grünlich schimmernden Goldglanz über, bis sich aus beiden ein beinahe vollkommen gleiches, glänzendes Goldgelb herstellt.

Ja noch mehr, schon während des einfachen Aufbewahrens dieser Körper im zerstreuten Lichte in trockenem Zustande und hermetisch verschlossenen Gläsern sieht man eine allmählich, doch stetig fortschreitende ähnliche Veränderung an ihnen sich vollziehen, welche nach Ablauf von Monaten ein dem durch mehrfaches Umkrystallisieren erzielten ähnliches Resultat ergiebt.

Die nämlichen Beobachtungen habe ich auch an den freien Aldoximen gemacht. Diese Körper, wenn auch ursprünglich durchaus nicht mehr so grosse Verschiedenheiten darbietend, wie ihre Stammsubstanzen, sind nichtsdestoweniger gleich nach ihrer Darstellung und erstem Umkrystallisieren deutlich voneinander verschieden. Auch diese Differenzen nahmen durch häufiger wiederholtes Umkrystallisieren stetig ab und können wahrscheinlich vollkommen auf Null reduziert werden. Die schliesslich resultierenden Körper sind beinahe von rein weisser Farbe und perlmutterartigem Glanze.

Tiefer eingreifende Agentien, — deren Wirkung gleich einer kräftigen Erschütterung des molekularen Baues angesehen werden könnte, derzufolge sich als Endresultat das stabile Gleichgewicht einstellt, — führen diese Umwandlungen in kürzester Zeit herbei.

So werden durch Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid aus den Aldoxim-Modifikationen Verbindungen erhalten, an denen physikalische Verschiedenheiten kaum oder überhaupt gar nicht mehr zu konstatieren sind. Und so können sämtliche Aldoxime durch Lösen in wasserfreiem Äther und Einleiten von Salzsäuregas augenblicklich in die goldgelben salzsauren Salze übergeführt werden, deren molekulares Gleichgewicht das stabile zu sein scheint, und welchen Zustand die ursprünglich grünen und roten salzsauren Aldoxime auch zu erreichen streben.

Mag nun meine Auffassung dieser Erscheinungen auch gewagt erscheinen, eine gewisse Plausibilität wird derselben vielleicht doch nicht abzusprechen sein. Auch bin ich glücklicherweise in der Lage, zu gunsten dieses Erklärungsversuches noch ein meinem Dafürhalten nach ziemlich schwerwiegendes Argument in die Schranken zu führen.

Bereits im Jahre 1886 haben wir, gelegentlich unserer gemein-

schaftlich mit Herrn J. Gáspár ausgeführten Untersuchungen über Asaron, aus dem durch Oxydation des Asarons mit Kaliumpermanganat erhaltenen, bei 114° schmelzenden Asarylaldehyd (Trimethoxybenzaldehyd), auf dem gewöhnlichen Wege (Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumkarbonat auf den in Alkohol gelösten Aldehyd) die Aldoximverbindung dargestellt[1]). Ich entnehme der damals in der ungarischen chemischen Zeitschrift „Vegytani Lapok" über diesen Gegenstand publizierten Mitteilung folgendes:

„Die Verbindung bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, welches in Äther unlöslich ist[2]), sich in Wasser schwierig, in Alkohol hingegen leicht auflösen lässt. Sie schmilzt roh bei 133°, aus Alkohol krystallisiert bei 138°.

Analytische Daten.

a. 0·2035 g der Substanz gaben 0·4251 g CO_2 und 0·1215 g H_2O.

b. 0·4675 g „ „ verbrauchten bei der Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl zur Neutralisation des gebildeten Ammoniaks 6·8 ccm $^1/_3$-norm. Schwefelsäure, woraus sich der Gehalt an Stickstoff zu 0·03174 g berechnet.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2\begin{cases}(OCH_3)_3\\CH.NOH\end{cases}$ 211
Kohlenstoff	56·97	56·87
Wasserstoff	6·63	6·16
Stickstoff	6·79	6·64
Sauerstoff	29·61	30·33
	100·00	100·00

Und weiter folgendes:

„Das Aldoxim vereinigt sich leicht mit Salzsäure. Am besten ist in die alkoholische Lösung Salzsäuregas zu leiten. **Die Verbindung bildet goldgelbe Nadeln.** Schmelzpunkt 154°. In Wasser löst sich das Salz unter vollständiger Zersetzung, und aus der wässerigen Lösung krystallisiert das freie Aldoxim. Wir bestimmten die Menge der Salzsäure, welche bei der Zersetzung des salzsauren Aldoximes frei wird.

I. 0·2409 g salzsaures Aldoxim in Wasser gelöst verbrauchte zur Neutralisation 9·8 ccm $^1/_{10}$-norm. Ammoniak.

II. 0·3340 g salzsaures Salz desgleichen 13·6 ccm $^1/_{10}$-norm. Ammoniak.

[1]) Vegytani Lapok 1886, 147—148 und 1887, 65—66.

[2]) Der Körper ist, wie es sich später herausgestellt hat, in Äther, wenn auch etwas schwierig, doch löslich. *Verf.*

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{10}H_{12}NO_4HCl$
HCl %	14·80	14·85	14·74

Woraus sich der Gehalt an Chlor berechnet zu:

Cl %	14·39	14·44	14·31

Somit unterliegt es keinem Zweifel, dass die aus den verschiedenen Aldoxim-Modifikationen in ätherischer Lösung durch Salzsäuregas erhaltenen, nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 155·5° schmelzenden, goldgelben salzsauren Salze identisch sind mit dem aus dem gewöhnlichen Aldoxim dargestellten goldgelben Salze. Ich habe dieses neuerdings wiederholt genau in gleicher Weise wie die obigen dargestellt, und auch den Schmelzpunkt bei 155·4° gefunden. Das dem normalen salzsauren Salze entsprechende, auf dem gewöhnlichen Wege aus Asarylaldehyd gewonnene Aldoxim wird aus Wasser krystallisiert, in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 138° erhalten. Sein Molekulargewicht wurde schon früher[1]) bestimmt und zu 210·9 gefunden.

(Als Lösungsmittel wurde damals Eisessig vom Schmelzpunkt 16·3° benutzt. Menge des Lösungsmittels: 100 g
Aldoxim: 1·082 g
Beobachtete Depression: 0·200°.)

Das Molekulargewicht seiner vor mehreren Monaten dargestellten Acetylverbindung fand ich zu 245·8 und 246·7, während sich 253 berechnet.

Als Lösungsmittel verwandte ich Urethan, und zwar 15·5654 g.

Aufgelöste Substanz:	1. 0·5073 g
	2. 1·0829 g
Depression:	1. 0·663°
	2. 1·410°.

Auf Grund vorliegender Beobachtungen glaube ich mich denn dazu berechtigt, die aus dem Asaron durch die Nitrosyl-Reaktion gebildeten, roten und gelblich-grünen Salze, als die im labilen Gleichgewichtszustande befindlichen Moleküle des normalen, goldgelben salzsauren Aldoximes zu betrachten. Die vergleichende Bestimmung des Energieinhaltes dieser Verbindungen dürfte hoffentlich der Berechtigung meiner Auffassung der besprochenen Verhältnisse zur Stütze dienen. Leider bin ich an der Ausführung dieser Versuche durch Mangel an den erfor-

[1]) Vegytani Lapok. 1888, 11.

derlichen Apparaten verhindert, doch würde ich den sich für diesen Gegenstand etwa interessierenden Herren Fachgenossen das notwendige Material hierfür mit der grössten Bereitwilligkeit zur Verfügung stellen.

Ich habe diese eigentümlichen Verhältnisse bereits in der am 13. März dieses Jahres abgehaltenen Sitzung der ungarischen Akademie der Wissenschaften in Budapest ausführlich dargelegt und möchte gegenwärtiger Mitteilung nur noch einige Beobachtungen zufügen, welche sich teils auf den besprochenen Gegenstand beziehen, teils die Nitrosylchlorid-Reaktion betreffend von allgemeinerem Interesse sein dürften.

a. Vor einigen Monaten habe ich das schwefelsaure Salz des normalen Aldoximes dargestellt. Dasselbe bildet, aus Eisessig krystallisiert, hell-grünlich-gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 144°, und ist somit auch von den S. 574 beschriebenen, aus Asaron durch die Nitrosylsulfat-Reaktion erhaltenen beiden Modifikationen, wenigstens der Farbe nach, sehr wesentlich verschieden.

b. Um den Einfluss der Reihenfolge der einwirkenden Ingredienzien auch in anderen Fällen kennen zu lernen, habe ich zunächst die Darstellung des schon von Tönnies[1]) im Jahre 1879 erhaltenen Anetholnitrosochlorides mit abwechselnder Reihenfolge der Salzsäure und des Amylnitrits versucht. Der Einfluss der Reihenfolge äussert sich unzweideutig auch in diesem Falle. Wird Salzsäure der mit Amylnitrit versetzten alkoholischen Lösung des Anethols zugetröpfelt, so bildet sich ein rein weisser Körper vom Schmelzpunkt 106·8, während die umgekehrte Reihenfolge einen gelblich-weissen Körper vom Schmelzpunkt 108° ergiebt. Es könnten sich allerdings bei dieser Reaktion aus dem Anethol zwei Struktur-Isomere bilden, welche in je vier optisch-isomeren Modifikationen auftreten können, doch ist dieser Umstand bezüglich der Frage des Reihenfolge-Einflusses hier wohl ohne Bedeutung.

c. Um der Frage näher zu treten, weshalb die Nitrosylchlorid-Reaktion bei dem Asaron den geschilderten anormalen Verlauf nimmt, habe ich ausser dem Anethol noch einige, mir bisher zugängliche, dem Asaron verwandte Körper derselben Behandlung unterworfen. A. Angeli[2]) hat bereits auf den grossen Unterschied im Verhalten des die Allyl-Seitenkette enthaltenden Eugenols, Methyleugenols, Safrols und Apiols, und der die Propenylkette enthaltenden Isomeren die-

---

[1]) Berichte **12**, 169. 1879. [2]) Berichte **24**, 3994. 1892.

ser Körper gegen salpetrige Säure hingewiesen, und es war demnach ein ähnliches Verhalten dieser Verbindungen auch bezüglich der Nitrosylchlorid-Reaktion vorauszusehen. Angelis Versuche erstreckten sich auch auf die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Asaron und schien sich der Verlauf auch dieser, — doch aus Mangel an Material nicht eingehender verfolgten — Reaktion, der bei den übrigen, die Propenylkette enthaltenden Verbindungen beobachteten, analog zu verhalten. Ich habe Eugenol, Äthyleugenol, Safrol und Apiol der Nitrosylchlorid-Reaktion unterworfen, ohne eine Spur eines Derivates erhalten zu können, aber die nach der vortrefflichen Methode von Eykman[1]) aus diesen Körpern dargestellten propenylhaltigen Isomeren reagierten sämtlich in ausgiebigster Weise. Aus Mangel an Zeit war es mir leider nicht möglich, bisher auch den Einfluss der Reihenfolge bei diesen Reaktionen zu studieren, doch habe ich die bemerkenswerte Beobachtung gemacht, dass von den angeführten Körpern sämtliche, welche zwei oder drei Seitenketten enthalten, sich normal verhalten, $CH_3.CH=$ nicht verlieren, sondern die gewöhnlichen Nitrosochloride geben, während sich Iso-Apiol, welches fünf Seitenketten enthält, dem mit vier Seitenketten versehenen Asaron gleich verhält und wie diese Verbindung in ein salzsaures Aldoximsalz übergeführt wird.

	Nitrosochlorid		Aldoximsalz	
	Reihenfolge:		Reihenfolge:	
	Amylnitrit → Salzsäure	Salzsäure → Amylnitrit	Amylnitrit → Salzsäure	Salzsäure → Amylnitrit
C_6H_4 (1 OCH_3, 4 $CH:CH.CH_3$) Anethol	rein weiss Schmp. 106·8°	gelblich weiss Schmp. 108°	—	—
C_6H_3 (1 OC_2H_5, 2 OCH_3, 4 $CH:CH.CH_3$) Äthyl Iso-Eugenol	rein weiss Schmp. 106·4°	noch nicht dargestellt	—	—
C_6H_3 (1 O, 2 O $>CH_2$, 4 $CH:CH.CH_3$) Iso-Safrol	weiss Schmp. 125·8°	noch nicht dargestellt	—	—
C_6H_2 (1 OCH_3, 2 OCH_3, 4 $CH:CH.CH_3$, 5 OCH_3) Asaron	—	—	gelblich grün Schmelzp. 159·4°	ziegelrot Schmp. 161·6°

[1]) Berichte **23**, 855. 1890.

	Nitrosochlorid		Aldoximsalz	
	Reihenfolge:		Reihenfolge:	
	Amylnitrit → Salzsäure	Salzsäure → Amylnitrit	Amylnitrit → Salzsäure	Salzsäure → Amylnitrit
$C_6H\left\{\begin{array}{l} O\rangle CH_2 \\ O\rangle \\ CH:CH.CH_3 \\ OCH_3 \\ OCH_3 \end{array}\right.$ Iso-Apiol	—	—	Quecksilberoxyd rot Schmlp. 235°? (Unter Zersetzng) Durch Zerlegung mit $NaOH$. Weisse Blättchen Schmelzp. 150·5° Nicht näher untersucht.	Noch nicht dargestellt.

d. Ausser mit Amylnitrit habe ich die Nitrosylchlorid-Reaktion auch mit Äthylnitrit durchzuführen versucht. Es gelingt dies zwar, aber nur unter sorgfältigster Kühlung und sehr langsamem Zutröpfeln der Salzsäure. Das sich bildende Aldoximsalz ist dem mit Amylnitrit in derselben Reihenfolge erhaltenen gleich. Wird die Salzsäure rascher zugegeben, so erfolgt nach einigen Minuten eine lebhafte Gasentwicklung, welche sich bis zum Aufwallen der Flüssigkeit steigert, worauf beinahe die ganze Masse erstarrt. Es bildet sich Asarylaldehyd, welcher nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser vollkommen rein erhalten wird. Aus 100 g Asaron können durchschnittlich 50 g reiner Aldehyd auf diesem Wege gewonnen werden, und ist die Operation in 2—3 Stunden vollendet, während die bisher üblichen Methoden tagelanges mühevolles Arbeiten erfordern und im besten Falle eine Ausbeute von 30—35 % gestatten.

Klausenburg im Juli 1893.

Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus. VIII.

Von

J. W. Retgers.

XX. Über die Eisensalmiakwürfel.

Die Litteratur über diesen Gegenstand ist seit meiner letzten Publikation[1]) wiederum durch eine Abhandlung des Herrn J. L. C. Schröder van der Kolk[2]) bereichert worden.

Es hat Herr van der Kolk durch Entwässerung einer konzentrierten Eisenchloridlösung über Schwefelsäure ein in isotropen Dendriten und Rosetten auftretendes reguläres Hydrat erhalten, und er will hierin einen Grund gefunden haben, die Eisensalmiakwürfel als isomorphe Mischungen des regulären Chlorammoniums mit diesem regulären Eisenchlorid-Hydrat betrachten zu können.

Ich kann mich mit dieser Auffassung nicht vereinigen. Wäre jenes reguläre Hydrat braun oder braungelb gefärbt, so würde — obwohl auch in diesem Falle wegen des absoluten Mangels an chemischer Analogie von echtem Isomorphismus keine Rede sein könnte — eine Mischung, sei es auch eine abnormale, immerhin noch anzunehmen sein. Weil jedoch das reguläre Hydrat „fast farblos“ ist, scheint es mir ganz unmöglich, dass aus der Mischung dieser fast farblosen Substanz mit dem absolut farblosen Salmiak die tiefgelbbraunen bis rubinroten[3]) Eisensalmiakwürfel resultieren können, welche sowohl unter dem Mikroskop als für das unbewaffnete Auge wegen ihrer intensiven Farbe auffallen. Hier kann offenbar nur die Beimischung einer kräftig gefärbten Substanz angenommen werden. Um so mehr ist dies erforderlich, weil nach den Bestimmungen Roozebooms[4]) die eisenreichsten Würfel höchstens 7·3 % Fe_2Cl_6 enthalten, so dass der Eisenreichtum nicht sehr gross ist.

---

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 550. 1892. [2]) Diese Zeitschr. **11**, 167. 1893.

[3]) Schon Scheele kannte im vorigen Jahrhundert die merkwürdige Eigenschaft des Salmiaks, aus eisenoxydhaltigen Lösungen braun oder rot gefärbt auszukrystallisieren. Er nannte die Krystalle wegen ihrer intensiven Farbe Salmiakrubinen (rubini salmiaci). Siehe einige Seiten später.

[4]) Diese Zeitschr. **10**, 153, 163. 1892.

Ich sehe also nicht ein, dass die übrigens sehr interessante Auffindung dieses regulären Eisenchloridhydrats zu der Annahme einer isomorphen Mischung mit dem Salmiak berechtigt, und bleibe deshalb vollkommen bei meiner ursprünglichen Ansicht, dass die braunen dichroïtischen Eisensalmiakwürfel nur durch direkte Einlagerung eines anisotropen braunen Eisenchloridhydrats (wahrscheinlich das monokline $Fe_2Cl_6 + 7Aq$) erklärt werden können.

Ich möchte über das merkwürdige fast farblose Eisenchloridhydrat noch folgendes bemerken.

Vorher erkläre ich, die Versuchsergebnisse des Herrn van der Kolk bestätigen zu können.

Bringt man die konzentrierte Lösung des Fe_2Cl_6, welche man am besten durch Zerfliessenlassen des gewöhnlichen Hydrats ($Fe_2Cl_6 + 12Aq$) an der Luft erhält, unter dem Mikroskop über Schwefelsäure[1]), so entstehen immer erst die isotropen Rosetten und Dendriten, die entweder vollkommen farblos oder nur äusserst blass gefärbt sind. Ob sie noch eine Eigenfarbe besitzen, ist in der gelben Lösung schwer zu sehen; sogar wo diese letztere nur eine sehr dünne Schicht bildet, ist keine Farbe an den Dendriten zu sehen, so dass die Farbe derselben höchstens nur äusserst schwach gelb sein kann.

Nachdem sich die farblosen Dendriten gebildet haben, krystallisieren die grössern braunen Krystalle aus, welche kräftig dichroïtisch sind (von blassgelb bis rotbraun) und lebhaft polarisieren. Sie gehören dem monoklinen Hydrat mit $7Aq$ an.

Nach längerer Zeit erstarrt die Mutterlauge als ein gelbes, nicht oder nur schwach dichroïtisches, jedoch lebhaft polarisierendes Hydrat, welches in jeder Hinsicht dem gewöhnlichen Hydrat mit $12Aq$ so ähnlich sieht, dass es wohl hiermit identisch ist.

Ich will noch bemerken, dass ich einige Male (besonders nach längerem ruhigem Stehen über Schwefelsäure) das gewöhnlich nur in

---

[1]) Man kann hierzu das von Herrn van der Kolk empfohlene Objektglas mit Höhlung benutzen oder vielleicht einfacher zwei kleine übereinander gestülpte Uhrgläser. In das untere giesst man einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, das obere betupft man an der Innenseite mit einigen kleinen Tropfen Fe_2Cl_6-Lösung. Haben sich Krystalle geformt, so bringt man das obere Uhrglas (mit der konvexen Seite nach oben, um ein Verschieben möglich zu machen) auf den Mikroskoptisch und beobachtet die Krystalle. — Es brauchen die beiden Uhrgläser durchaus nicht hermetisch aufeinander zu schliessen oder mit Fett verschmiert zu werden. Durch den feinen Ritz diffundiert die Feuchtigkeit der Luft nur sehr schwer und die Trocknung durch die Schwefelsäure findet so genügend statt.

Dendriten oder Rosetten auftretende Hydrat als farblose (oder höchstens äusserst blassgelbe) scharf ausgebildete Würfel und Kubooktaëder[1]) beobachtet habe, welche sich zwischen gekreuzten Nicols vollkommen isotrop zeigten.

Das Krystallisieren dieser farblosen Würfel aus der tiefbraungelben Lösung des Eisenchlorids hat etwas so Auffallendes, dass mein erster Gedanke war, ihre Bildung einer das Fe_2Cl_6 verunreinigenden farblosen Substanz zuzuschreiben.

Geht man den Möglichkeiten einer derartigen in farblosen, regulären Krystallen auftretenden Verunreinigung des Fe_2Cl_6 nach, so finden sich deren nur zwei[2]), nämlich eine Verunreinigung durch Eisenchlorür und eine solche durch Ferrinitrat.

Das $FeCl_2$ (welches durch unvollständige Oxydation oder durch später erfolgte partielle Reduktion entstanden sein kann) bildet im wasserfreien Zustande nach Berzelius farblose würfelförmige Krystalle[3]).

Das Ferrinitrat (welches, wenn die Oxydation des Eisenchlorürs mittelst Salpetersäure stattgefunden hat, sich gebildet haben kann) bildet als Hydrat ($Fe_2(NO_3)_6 + 12\,Aq$) angeblich farblose Würfel.

Beide Vermutungen erwiesen sich jedoch als unbegründet. Löst man absichtlich ein wenig Eisenchlorür in der Fe_2Cl_6-Lösung, so krystallisiert über Schwefelsäure niemals das wasserfreie $FeCl_2$, sondern immer das gewöhnliche Hydrat, $FeCl_2 + 4\,Aq$ in spitzen, blassgrünen bis farblosen Tafeln oder rhomboëderähnlichen kurzen dicken Säulen aus, die zwischen gekreuzten Nicols immer polarisieren.

Ebenso bekam ich bei Zufügung von etwas Ferrinitrat zu dem Ferrichlorid keine reichlichere Bildung farbloser Würfel.

Um jedoch ganz sicher zu gehen und jede Möglichkeit von Verunreinigung zu umgehen, habe ich absichtlich chemisch reines Eisenchlorid dargestellt, indem ich chemisch reines Eisenpulver in reinem HCl löste und längere Zeit einen Chlorstrom durch die Lösung leitete[4]).

---

[1]) Seltener sind reine Oktaëder.

[2]) Dass die farblose reguläre Substanz Chlorammonium sein konnte, wie man vielleicht meinen könnte, ist schon von vornherein ausgeschlossen, weil diese sich an der Fe_2Cl_6-Lösung nur als braune oder rote Würfel abscheiden kann.

[3]) Leitet man HCl-Gas in der Hitze über Eisendraht, so „bedeckt sich das Eisen mit kleinen weissen kubischen Krystallen von Chlorür" (Berzelius, Lehrbuch **3**, 551. 1845). Spätere Forscher scheinen jedoch das $FeCl_2$ nur in hexagonalen Blättchen angetroffen zu haben.

[4]) Die vollständige Oxydation gelingt jedoch auf diese Weise sehr schwer. Man muss während sehr langer Zeit Chlor durch die warme Lösung führen; sonst findet man bei der Auskrystallisierung immer das $FeCl_2 + 4\,Aq$ als zuerst abge-

Auch wurde eine andere reine Lösung dargestellt, indem ich reines Eisenoxyd in warmem HCl löste.

Stets bekam ich bei der Auskrystallisierung dieser Lösungen über Schwefelsäure das farblose reguläre Hydrat in Dendriten oder Würfeln.

Eine befriedigende Erklärung dieses Körpers zu geben ist nicht ganz leicht.

Mit van der Kolks Auffassung desselben als Hydrat mit $8\,Aq$ kann ich mich nicht gut vereinigen.

Die in den jüngsten gründlichen Untersuchungen Roozebooms[1]) nachgewiesenen Hydrate des Eisenchlorids sind folgende:

$Fe_2Cl_6 + 12\,Aq$ reingelb, nicht (oder sehr schwach) dichroïtisch, monoklin.
$Fe_2Cl_6 + 7\,Aq$ braungelb, sehr stark dichroïtisch, monoklin,
$Fe_2Cl_6 + 5\,Aq$ dunkelrotbraun, deutlich dichroïtisch, rhombisch,
$Fe_2Cl_6 + 4\,Aq$ hellrotbraun, deutlich dichroïtisch, rhombisch,
Fe_2Cl_6 (wasserfrei) dunkelgranatrote Tafeln, hexagonal.

Man sieht also eine deutliche Abnahme der Farbenintensität mit dem Zunehmen des Krystallwassergehalts, wie solches denn auch natürlich ist. Ich würde also aus diesem Grunde dem fast farblosen oder blassgelben regulären Hydrat einen grösseren Krystallwasserreichtum als $12\,Aq$ (vielleicht etwa $18\,Aq$) zuerkennen. Es streitet das zwar einigermassen gegen die von Roozeboom sehr ingeniös erfundene Methode, wobei alle möglichen Hydrate zwischen dem wasserfreien Salz und dem wasserreichsten Hydrat entdeckt werden sollen, allein ich glaube, dass hierbei immer einige sehr instabile Hydrate, die nur unter ausnahmsweisen günstigen Bedingungen zu erhalten sind, übersehen werden können. Ein derartiges Hydrat könnte z. B. das krystallwasserreiche reguläre Salz sein, das nur bei der äussersten Vorsicht in stark übersättigter Lösung entstehen kann[2]), sich jedoch leicht spaltet in ein niedriges Hydrat und Wasser. Dies ist auch vielleicht die Ursache des leichten Zerfallens der isotropen Rosetten und Würfel, wenn man sie entfernt von der Schwefelsäure unter dem Mikroskop beobachtet, besonders wenn Auskrystallisieren der andern Hydrate (z. B. das mit $7\,Aq$) stattfindet.

---

schiedenes Produkt, welches jedoch leicht an seinen lebhaft polarisierenden Krystallen kenntlich ist.

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 477—503. 1892.

[2]) Ein Beispiel, wie man aus stark übersättigten Lösungen krystallwasserreiche Hydrate bekommen kann, liefern uns z. B. die bekannten Versuche von Lecoq de Boisbaudran (Compt. rend. **65**, 1249), welcher Kupfersulfat mit 6, ja mit $7\,H_2O$ bekam (allerdings mittels Eintauchung fremder Krystalle, z. B. von Eisenvitriol, in der Lösung).

Die Annahme eines besonderen Hydrats mit 8 HO_2, wie Herr van der Kolk will, scheint mir überflüssig, weil die frühere Annahme desselben seitens Herrn Roozebooms[1]) durch die spätere Arbeit[2]) dieses Forschers, wobei er nur die Hydrate 4, 5, 7 und 12 Aq annimmt, wegfällt.

Das reguläre, fast farblose Hydrat als eine labile Modifikation eines der gelben und braunen Hydrate zu betrachten, z. B. von $Fe_2Cl_6 + 7\,Aq$, hierzu ist nach meiner Ansicht keine Notwendigkeit vorhanden. Eine solche Annahme würde keine einzige Schwierigkeit lösen, und immerhin blieb das Unbegreifliche des Mangels an Farbe bestehen.

Inwieweit die von van der Kolk durch Doppelmischung (Fe_2Cl_6, $NiCl_2$) erzeugten isotropen Mischkrystalle einen Grund für Isomorphie zu bilden vermögen (l. c. 173), ist mir vollständig unbegreiflich. Es ist selbstverständlich, dass solche Fälle, wo die Wirkungen der optisch-positiven und der optisch-negativen Bestandteile einander neutralisieren, ebensogut bei echt isomorphen Mischungen (wie Brauns sie bei den Alaunen fand) als bei abnormalen Mischungen (wie in unserem Fall bei dem Salmiak) auftreten müssen. Zur Entscheidung für oder gegen Isomorphie haben sie keinen Wert.

Dasselbe gilt von dem dritten von Herrn van der Kolk (l. c. 173) angeführten Grund: die Übereinstimmung des Verhaltens der Eisensalmiakwürfel gegen Wärme mit den echt isomorphen *Ba*- und *Pb*-Nitratmischungen. Auch hier kann alles ungezwungen, ohne Annahme von Isomorphie, bei dem Eisensalmiak erklärt werden.

Ich möchte schliesslich noch betonen, dass es ohne Zweifel noch manche optische oder überhaupt physikalische Eigenschaft oder Erscheinung geben wird, welche sowohl bei abnormalen Mischungen als echt isomorphen Mischungen vorkommen kann, indem beide innige Mischungen sind. Zur Entscheidung für oder gegen Isomorphie haben sie selbstverständlich keinen Wert. Diese kann nur dadurch stattfinden, indem man zeigt, dass die beiden anderen Mitscherlichschen Bedingungen (Analogie der Form und der Zusammensetzung) vorkommen resp. fehlen. Gerade, dass man im Falle des Eisensalmiaks überzeugend nachweisen kann, dass diese beiden fehlen[3]) macht es zu einem ausgezeichneten Beispiel von abnormaler (also inniger, jedoch nicht isomorpher Mischung).

---

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 156. 1892.

[2]) Diese Zeitschr. **10**, 502. 1892.

[3]) Nicht bloss mit Bi- und Trichloriden, sondern sogar mit Tetrachloriden kann sich der Salmiak innig mischen, wie z. B. mit $MnCl_4$ (aus MnO_2 und kalter HCl dargestellt), welches mit NH_4Cl gelbbraune Würfel giebt.

Resultate.

1. Das aus der $Fe_2 Cl_6$-Lösung im Exsikkator immer sich abscheidende reguläre Hydrat kann wegen seiner fast absoluten Farblosigkeit niemals in den intensiv gelb, braun und rot gefärbten Eisensalmiakwürfeln gemischt sein.

2. Die befriedigendste Erklärung dieses letzteren bleibt die mittels direkter Einlagerung eines doppelbrechenden braunen Hydrats (wahrscheinlich des monoklinen $Fe_2 Cl_6 + 7\,Aq$) in den farblosen Salmiak. — Jeder Gedanke an echten Isomorphismus ist hierbei ausgeschlossen.

3. Die regulären fast farblosen Krystalle lassen sich nach meiner Ansicht am besten als ein instabiles, sehr wasserreiches Hydrat (viel wasserreicher als das gelbe mit $12\,H_2 O$) erklären.

Anhangsweise mag hier wegen des Interesses, welche die als Beispiel abnormaler Mischung so merkwürdigen Eisensalmiakkrystalle besitzen, erwähnt werden, wie sie schon im vorigen Jahrhundert die Aufmerksamkeit des schwedischen Chemikers Scheele auf sich zogen, welcher sie wegen ihrer tiefroten Farbe Salmiakrubinen nannte. In den vor kurzem erschienenen, von A. E. Nordenskiöld herausgegebenen Beobachtungen jenes Forschers[1]) findet sich folgende Stelle (S. 420):

> Wenn man Salmiak in Scheidewasser in der Wärme solviert, so giebt er rote Krystalle, die ich rubini salmiaci nennen will. Zuweilen aber, in einem anderen Scheidewasser, schiesst der Salmiak weiss an. Das Scheidewasser zu den Rubinen ist gelblich, dieses aber weiss. Wenn diese Krystalle in spiritus salis[2]) solviert werden, schiessen sie rot an; die Solution ist gelb. Solviert man sie aber in Wasser und präzipitiert sie mit spiritus salis ammoniaci[3]) oder oleo tartari[4]), so geben sie ein braunes Präzipitat. Das gelbe Scheidewasser thut desgleichen, aber nicht das weisse. Dieses Präzipitat ist nichts anderes als eine terra martis[5]). Denn wenn ich in spiritu nitri[6]) oder salis Eisen oder cretam rubram[7]) auflöse, welche spiritus vorher keine roten Krystalle gaben, so geben sie gleichfalls rote Krystalle.
>
> Die roten Krystalle verlieren nach und nach ihre Röte und werden gelblich, insonderheit wenn sie etwas in der Wärme liegen.

Man muss hier die für die damalige Zeit (es stammen die Scheeleschen Laboratoriums-Aufzeichnungen von vor 1768) so richtige Versuchsanordnungen und Schlussfolgerungen bewundern.

---

[1]) Carl Wilhelm Scheele. Nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen. Herausgeg. von A. E. Nordenskiöld. Stockholm, Norstedt & Söhne. 1892.

[2]) Salzsäure. [3]) Ammoniumkarbonat. [4]) Konzentrierte Lösung von Kaliumkarbonat. [5]) Eisenoxyd. [6]) Salpetersäure. [7]) Rote Kreide.

Merkwürdig ist, dass Scheele schon damals die Abnahme der roten Farbe, sowohl bei gewöhnlicher als (im höheren Grade) bei erhöhter Temperatur beobachtet hat, was, wie ich früher erwähnte, mit Verlust von Doppelbrechung und Klarheit am einfachsten durch ein Umkrystallisieren zu einem regellosen Aggregat des Doppelsalzes erklärt wird[1]).

Es ist auffallend, dass mehr als ein volles Jahrhundert vergehen musste, ehe diese merkwürdigen Mischkrystalle wiederum die ihnen gebührende Aufmerksamkeit auf sich zogen und erst jüngst von Lehmann ihre richtige Deutung bekamen. — Vielleicht sind sie auch zum Glück der Wissenschaft bis jetzt ruhen geblieben, weil sie in den zwanziger Jahren eine gefährliche Waffe in der Hand der Gegner des Isomorphismus (wie Häuy, Marx, Brooke u. s. w.) gewesen wären gegen die schöne Entdeckung von Mitscherlich.

Auch noch folgendes kleine historische Detail über den Eisensalmiak möge hier eine Stelle finden.

Allgemein findet man erwähnt[2]), dass Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert der erste Entdecker des Eisensalmiaks gewesen ist.

Es scheinen jedoch auch schon die arabischen Alchimisten diesen Körper gekannt zu haben, wie hervorgeht aus einer Stelle in der jüngst von Berthelot publizierten[3]) Übersetzung eines arabischen Manuskripts, welches wahrscheinlich aus dem 9. bis 10. Jahrhundert stammt. — Die betreffende Stelle lautet:

„Réunis ensemble le sel ammoniac rouge et le vitriol en parties égales".

Obwohl über die Darstellung dieses „roten Salmiaks" nichts weiter gesagt wird, ist es nicht unmöglich, dass hiermit der Eisensalmiak gemeint ist, den man vielleicht durch Sublimation von Salmiak mit Eisenoxyd (Blutstein), zwei zur damaligen Zeit häufig angewendete Ingredienzen, gewonnen hat[4]).

---

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 554. 1892. Vergl. auch die Beobachtungen van der Kolks und Roozebooms: Diese Zeitschr. **10**, 155, 156. 1892. Eine derartige Schwächung der Farbe ist etwas ganz gewöhnliches bei sich trübenden Körpern: Wenn z. B. klare, tiefrot gefärbte, amorphe Zucker trübe (krystallinisch) wird, so wird die Substanz milchweiss mit nur ganz schwacher Rotfärbung.

[2]) Z. B. Graham-Otto **4**, 615. 1889.

[3]) La Chimie au Moyen-Age **2**, 178. 1893.

[4]) Immerhin bleibt eine gewisse Unsicherheit bestehen, weil der Ausdruck „Salmiak" von den Arabern sowohl im Sinne des Natriumkarbonats (l. c. 8), als des Chlorammoniums oder sublimierbaren Salmiaks (l. c. 143) gebraucht wird.

XXI.

Tellur mischt sich nicht, wie Selen, isodimorph mit Schwefel.

Das von mir schon mehrmals betonte merkwürdige Abweichen des Tellurs vom Schwefel und Selen, wie sich dies einerseits durch den Mangel an Isomorphismus der Tellurate und Sulfate (resp. Seleniate) und das Stattfinden desselben zwischen Telluraten und Osmiaten und anderseits durch eine auffallende Neigung zu zahlreichen chemischen Verbindungen zwischen Schwefel und Tellur, wie es wohl kaum zwischen isomorphen Elementen anzutreffen ist (und z. B. zwischen *S* und *Se* nicht vorkommt), veranlasste mich, die Mischfähigkeit der drei Elemente *S*, *Se* und *Te* zu untersuchen.

Zwar haben die drei Elemente in ihren stabilen Modifikationen abweichende Krystallsysteme (Schwefel rhombisch, Selen monoklin, Tellur hexagonal), wir wissen jedoch, dass dies kein Hindernis für die Mischfähigkeit ist, indem sehr gut isodimorphe Mischungen entstehen können

Es sind solche isodimorphe Mischungen von Schwefel und Selen schon längst bekannt. Bettendorf und vom Rath[1]) haben im Jahre 1870 die aus der gemeinschaftlichen Lösung von *S* und *Se* in Schwefelkohlenstoff entstandenen Mischkrystalle untersucht. Rathke[2]) erklärte die hierbei auftretenden Anomalien durch die weniger glückliche Annahme mehrerer isomorphen Schwefelselenen wie SSe_2, Se_2S u. s. w.

Erst neuerdings (1890) sind von Herrn W. Muthmann[3]) diese Untersuchungen wiederholt und haben sie wahrscheinlich ihre richtige Deutung bekommen.

Zum bessern Verständnis dieser etwas komplizierten Mischungsverhältnisse sei hier erwähnt[4]), dass ausser den beiden altbekannten Schwefelmodifikationen (rhombisch und monoklin) noch zwei andere ebenfalls monokline Modifikationen existieren, welche jedoch in Habitus und Winkel

[1]) Pogg. Ann. **139,** 329. 1870. [2]) Pogg. Ann. **141,** 590. 1870.

[3]) Zeitschr. f. Krystallogr. **17,** 336. 1890.

[4]) Ich erlaube mir sie hier kurz anzugeben, weil in dem jüngsten grossen Lehrbuch der anorganischen Chemie (Dammer **1,** 693. 1892) zwar die Ansichten der älteren Forscher (v. Rath, Bettendorf, Rathke) aufgenommen sind, nicht aber die von Muthmann, obwohl die neuen von letzterem Forscher gefundenen Modifikationen bei *S* und *Se* erwähnt sind (l. c. 600, 673). Verwerflich ist jedoch der dort vorkommende Ausdruck: „drei Modifikationen des monoklinen *S*“. Es macht dies den Eindruck, als ob diese drei *S* Varietäten nicht vollkommen unabhängig voneinander wären. Auch ist unrichtig, dass der gewöhnliche krystallinische Selen früher von Mitscherlich für rhombisch gehalten worden ist. Mitscherlich hat diesen ganz richtig als monoklin bestimmt.

von dem gewöhnlichen monoklinen *S* (wie dieses aus geschmolzenem *S* entsteht) abweichen.

Ausser diesen zwei neuen *S*-Modifikationen entdeckte Muthmann noch eine neue Selenmodifikation, welche, wie das gewöhnliche Mitscherlichsche stabile Selen, monoklin ist. — Schliesslich soll das sogenannte metallische Selen in hexagonalen Säulen auftreten[1]).

Die Verhältnisse sind also bedeutend komplizierter geworden als früher, um so mehr als hier ungeachtet der fünf monoklinen Formen (3 beim *S*, 2 beim *Se*) nirgends direkter Isomorphismus auftritt.

Bei den Mischkrystallen von *S* und *Se*, welche sich aus CS_2 bilden, fand Muthmann, dass diese aus selenarmen rhombischen Schwefelpyramiden (höchstens 10 % *Se* enthaltend) und schwefelarmen monoklinen Selenkrystallen (von 0 bis 33 % *S*) bestanden.

Sehr merkwürdig sind ausserdem noch Mischkrystalle, die keinem der beiden stabilen Endglieder ähnlich sind, sondern der dritten Schwefelmodifikation entsprechen. (Einige enthielten 52 % *S* und 48 % *Se*.) Sie sind in gewissem Sinne als abnormale Gebilde zu betrachten, die ihr Entstehen starker Übersättigung der Lösung in Bezug auf Selen zu danken haben.

Das gewöhnliche oder normale Mischungsverhältnis zwischen *S* und *Se* wäre also:

rhombische Schwefelkrystalle mit 0 bis 10 % *Se*,
mononkline Selenkrystalle mit 0 bis 33 % *S*,

oder kürzer ausgedrückt in dem von mir früher vorgeschlagenen Schema

(rhomb.) 10 % *Se*, ⟶⟵ 33 % *S* (monokl.).

Wir haben hier also, wie gewöhnlich bei isodimorphen Reihen, eine grosse Lücke in der Mischungsreihe.

Scheinbar ausgefüllt wird diese Lücke durch die oben erwähnten Mischkrystalle von mittlerer Zusammensetzung, welche einem ganz abweichenden Typus angehören, was, wie gesagt, nur eine zufällige Komplikation ist, welche glücklicherweise bei isodimorphen Mischungen im allgemeinen wohl selten vorkommen wird, weil sonst die Entwirrung der Verhältnisse äusserst schwer sein würde.

Diese abweichenden Mischkrystalle gehören gar nicht in die obige Mischungsreihe, sondern bilden eine (oder richtiger zwei) davon vollkommen unabhängige isodimorphe Reihe[2]).

---

[1]) Dass ich mich mit dem von Muthmann angeführten Isomorphismus zwischen dem metallischen Selen und dem Tellur nicht vereinigen kann, hob ich schon früher (diese Zeitschr. **9**, 401) hervor.

[2]) Ich kann mich also durchaus nicht einverstehen mit der Erklärung, die Herr Muthmann am Schlusse seiner Arbeit (l. c. 366) von seinen eigenen Ver-

Man kann das Zusammenkrystallisieren des Schwefels und Selens auch leicht unter dem Mikroskop beobachten.

Ich habe mich hierzu nicht des Schwefelkohlenstoffs, sondern des Jodmethylens als Lösungsmittel bedient[1]).

Bringt man die gelbe warme *S*-Lösung in CH_2J_2 unter das Mikroskop, so entstehen beim Erkalten die zierlichsten und schärfsten Schwefelkrystalle. Es sind die gewöhnlichen, spitzen, rhombischen Pyramiden. Ihre Endigung ist gewöhnlich ganz scharf oder durch eine kleine Basis (*oP*), resp. durch eine stumpfe Pyramide ($^1/_3$ *P*) abgestumpft. Die Farbe ist äusserst blassgelb, so dass die kleinsten Krystalle farblos aussehen[2]).

Die dunkelrotbraune bis undurchsichtige Selenlösung in CH_2J_2 ergab beim Abkühlen unter dem Mikroskop die gewöhnlichen dunkelblutroten

---

suchen giebt, indem er die drei Arten Mischkrystalle ohne Lücke aufeinander folgen lässt: 0—35% *Se* rhombisch, 35—66% *Se* monoklin (3. *S*-Modifik.), 66—100% *Se* monoklin (1. *Se*-Modifik.). Auf diese Weise wäre die ganze *S*—*Se*-Reihe geschlossen, was wohl nicht der Wirklichkeit entspricht und überhaupt für den Geist nicht recht begreiflich ist. — Wenn zwischen zwei isodimorphen Körpern *A* und *B* ausser ihrer gewöhnlichen (mit grosser Lücke versehenen) Mischungsreihe durch abweichende Umstände (z. B. zufälligerweise auftretende starke Übersättigung) neue, von den beiden Endgliedern vollkommen abweichende Mischkrystalle entstehen, so wäre es wohl ein grosser Zufall, wenn diese genau die frühere Lücke ausfüllten, weil die neuen Mischkrystalle ganz andere Mischungsgrenzen besitzen werden. Auch ist es schade, dass Herr Muthmann den von ihm selbst gefundenen und wahrscheinlich sehr richtigen Maximalselengehalt (10%) der rhombischen *S*-Krystalle (l. c. 365) wegen jenes unnatürlichen Erklärungsversuches in den der älteren Autoren 35% (richtiger $32^1/_2$%) verändert hat. Es kann mit Rücksicht auf Obiges nach meiner Ansicht nicht genug betont werden, dass abweichende Mischkrystalle, welche bei abweichenden Umständen, wie bei stärkerer Übersättigung, oder aus sehr heissen (resp. sehr kalten) Lösungen oder sogar aus dem Schmelzfluss entstanden sind, niemals in die gewöhnliche Mischungsreihe (wobei also nur normale Umstände geherrscht haben) aufgenommen werden dürfen.

[1]) Die leichte Löslichkeit des Schwefels in Jodmethylen war schon lange bekannt. Bertrand (Bull. soc. min. **11**, 31. 1888) bediente sich dieser Lösung zur Darstellung einer stark lichtbrechenden Flüssigkeit. Ich (Zeitschr. f. anorg. Chem. **3**, 347. 1893) bestimmte die Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur als 10 Gewichtsteile *S* in 100 Gewichtsteilen CH_2J_2 bei 10°. In geschmolzenem Zustande (also über 113°) mischte sich der *S* in jedem Verhältnis mit CH_2J_2. — Das Selen ist bedeutend weniger löslich in CH_2J_2. Ich fand (l. c. 348; diese Zeitschr. **11**, 335, 1893), dass 100 Gewichtsteile CH_2J_2 nur 1·3 Gewichtst. *Se* bei 12° lösen; in der Wärme löst sich bedeutend mehr *Se*.

[2]) Einigemale beobachtete ich neben den zahlreichen Schwefelpyramiden auch einzelne lange durchsichtige Nadeln, die ohne Zweifel einer der monoklinen Schwefelmodifikationen angehören, wie denn überhaupt aus mehreren Lösungsmitteln zwei Modifikationen des *S* entstehen können.

Blättchen von spitzrhombischem bis sechsseitigem Umrisse, welche der gewöhnlichen stabilen monoklinen *Se*-Modifikation entsprechen. Hier und da hatten sich neben diesen roten Blättchen undurchsichtige, schwarze Körner abgesetzt, welche ich für metallisches Selen halte.

Löst man *S* und *Se* zusammen in warmem CH_2J_2 und lässt man die Lösung unter dem Mikroskop auskrystallisieren, so erblickt man deutlich gelbbraune Pyramiden nebst blutroten Blättchen. Man sieht also deutlich erstens, wie die Schwefelkrystalle Selen aufgenommen haben, und zweitens, dass in der Mischungsreihe eine grosse Lücke vorkommen muss, wegen des starken Kontrasts in der Intensität der Farbe zwischen den beiden Arten von Mischkrystallen [1]). Weil die Lösung selbst braun gefärbt ist und deshalb die braune Farbe der Pyramiden nicht gut zum Vorschein kommt, thut man gut, sie durch eine blassgelbe *S*-Lösung in CH_2J_2 zu verdrängen; man sieht darin deutlich, wie braun die Pyramiden sind (besonders wenn man sie mit den blassgelben bis farblosen reinen Schwefelpyramiden vergleicht). Sie sind auch deutlich pleochroïtisch (von braungelb bis tiefgelb). Das Maximum der Absorption fällt mit der Vertikalaxe zusammen.

Ob die Selenkryställchen Schwefel enthielten, konnte, obwohl dies sehr wahrscheinlich war, nicht sicher an der Farbe konstatiert werden, wegen der Intensität derselben: sie sahen fast eben so dunkel rotbraun aus wie die reinen Selenkrystalle. Auch hier war also wahrscheinlich der Schwefelreichtum kein sehr grosser, so dass, wie vorher erwähnt, die mittleren Mischungen fehlen und die Mischungsreihe eine grosse Lücke zeigt.

Die „abnormalen" prismatischen Mischkrystalle (der dritten *S*-Modifikation entsprechend), die aus stark übersättigten Lösungen entstehen, erhielt ich nicht, wahrscheinlich weil Übersättigung nicht oder nicht merkbar auftrat.

Für Tellur war bis jetzt ein geeignetes Lösungsmittel nicht gefunden: alle Flüssigkeiten (wie CS_2, Benzol u. s. w.), welche Schwefel und Selen lösen, lassen Tellur ungelöst. Erst neuerdings gelang es mir [2]) in Jodmethylen eine Flüssigkeit zu finden, die sich mit Tellur schwarz-

[1]) Die gelbbraune Farbe der Schwefelpyramiden war nicht sehr intensiv, so dass sie mit Rücksicht auf die sehr stark färbende Kraft des Selens nicht sehr reich an *Se* sein können. Ich halte auch hier einen Maximalgehalt von ca. 10% *Se* für viel wahrscheinlicher als einen solchen von 35% (siehe meine Bemerkung auf voriger Seite). Bei diesem Gehalt müssen sie jedenfalls sehr dunkelbraun aussehen. [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **3**, 349, 1893; diese Zeitschr. **11**, 335. 1893.

braun färbt und bald undurchsichtig wird. Obwohl die gelöste Quantität *Te* sehr gering war (100 Gewichtsteile CH_2J_2 lösen bei 12° nur 0·1 Gewichtsteil *Te*), blieb nach Wegdampfung des Jodmethylens das Tellur teilweise als graue lebhaft metallglänzende Körner, die oft Krystallumrisse zeigten, teilweise als wurstförmige Massen, die geschmolzenem Metall sehr ähnlich sahen, zurück.

Weil wir also für Schwefel und Tellur eine gemeinschaftliche Lösung besitzen, und weil wegen der sehr stark färbenden Kraft des letzteren (wie dies aus der schwarzbraunen Farbe seiner Lösung hervorgeht), wenn sogar nur in Spuren beigemischt, *Te* in den blassgelben Schwefelkrystallen sichtbar sein müsste, stellte ich auch eine gemeinschaftliche Krystallisation von *S* und *Te* aus warmem Jodmethylen an. Betrachtet man die Krystalle nach der Abkühlung resp. Verdampfung unter dem Mikroskop, so ergiebt sich, dass die gewöhnlichen blassgelben bis farblosen Schwefelpyramiden sich neben dem undurchsichtigen metallischglänzenden Tellur abgeschieden haben. Schwefel und Tellur zeigen also nicht die geringste Neigung zur Mischung [1]).

Ich glaube hierin vorläufig einen Grund sehen zu können, dass Tellur nicht isodimorph mit Schwefel ist, während dies wohl der Fall bei Selen und Schwefel ist.

Derselbe Mangel an Übereinstimmung zwischen *Te* einerseits und *S* und *Se* andererseits, welchen ich schon mehrmals betonte, tritt also auch hier auf.

Mit Selen und Tellur habe ich keinen Mischungsversuch angestellt, weil dieser nicht entscheidend sein würde. Die Selentafeln sind an und für sich schon so dunkel gefärbt, dass eine Beimischung von Tellur hier nicht sichtbar sein würde. Auch chemischen Analysen solcher fast absolut undurchsichtiger Krystalle kann ich wenig Wert beilegen, weil man sich hierbei niemals gehörig von der Homogenität derselben überzeugen kann. Dieselbe gilt, wie ich früher [2]) auseinander gesetzt habe, von dem in der Natur vorkommenden gediegenen Tellur, welches oft selenhaltig ist. Nur die Beobachtung der innigen farbigen Mischung an gut durchsichtigen Mischkrystallen kann in solchen zweifelhaften Fällen, wie der vorliegende, Durchschlag geben.

---

[1]) Das angewandte Tellur muss natürlich vollkommen selenfrei sein. Enthält es — wie bisweilen der Fall — etwas *Se*, so würden die Schwefelkrystalle sich braun färben und man zu dem irrtümlichen Schluss kommen, dass *Te* und *S* sich wohl mischen.

[2]) Diese Zeitschr. **9**, 402—404.

Vor kurzer Zeit sind von den Herren Muthmann und Schäfer[1]) die Verbindungen des Selentetrabromids mit Bromkalium und Bromammonium dargestellt. Diese Bromoselenate K_2SeBr_6 und $(NH_4)_2SeBr_6$ krystallisieren als dunkelrote reguläre Oktaëder, sie sind also dem Chlorotelluratoktaëder (K_2TeCl_6) vollkommen ähnlich. Die beiden Herren erblicken hierin einen Beweis für die Richtigkeit der alten Ansicht, dass Tellur mit Selen und Schwefel isomorph und mit diesen Metalloïden, und nicht mit den Platinmetallen, in eine Gruppe zu stellen ist.

Ich habe früher[2]) das Auftreten des Tellurs und das Fehlen des Selens in der grossen Reihe der regulären Doppelhalogenide $K_2\overset{IV}{M}Cl_6$ als einen der Fälle betrachtet, wo Tellur von Selen abweicht. Es ist jedoch einleuchtend, dass mit der Auffindung des K_2SeBr_6, wie interessant diese Entdeckung auch sein mag, zwar der oben angeführte Grund wegfällt, dass sie jedoch niemals als Beweis für die Isomorphie von *Se* und *Te* angeführt werden kann. Sonst wären ja alle vierwertigen Elemente, welche in jener grossen Reihe auftreten, isomorph und hätte man z. B. auch Isomorphie zwischen Selen und Silicium, zwischen Zinn und Platin etc. Ja, sogar das Blei bildet nach den jüngsten Untersuchungen von H. J. Wells[3]) eine Verbindung K_2PbCl_6, welche in gelben regulären Oktaëdern auftritt; niemand wird dies Metall deshalb mit den anderen, z. B. mit Titan, in eine isomorphe Gruppe stellen.

Man kann auch einfach sagen: Weil neben K_2TeCl_6 sowohl K_2SeBr_6 als K_2PtCl_6 vorkommt, kann man natürlich hierin niemals einen Grund für oder gegen die Zugehörigkeit des *Te* zum *S* (resp. zu den Platinmetallen) suchen.

Was die ausserdem angeführte (l. c. 1011) Übereinstimmung zwischen den Bromoseleniaten und Bromotelluraten betrifft in Bezug auf die Thatsache, dass bei beiden das Ammoniumsalz schwerer löslich, leichter zu erhalten und besser krystallisierbar ist, so kann dies wohl kaum als Grund gelten, weil dies bekanntlich eine allgemeine Eigenschaft für die ganze Gruppe $\overset{I}{M}_2\overset{IV}{R}Ha_6$ ist, ja überhaupt bei zahlreichen anderen Doppelsalzen vorkommt, wie z. B. bei der Alaungruppe und bei der Gruppe $K_2Mg(SO_4)_2 + 6Aq$, bei welchen fast ausnahmslos das Ammoniumsalz besser krystallisiert als das Kaliumsalz.

---

[1]) Berichte d. d. chem. Ges. **26**, 1008—1016. 1893. Die Darstellung der entsprechenden Chlorverbindungen gelang den beiden Herren nicht.

[2]) Diese Zeitschr. **8**, 71.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **4**, 335. 1893.

Die beiden genannten Forscher wollen weiter in der Zersetzbarkeit der beiden Verbindungen K_2SeBr_6 und K_2TeBr_6 durch Wasser einen Grund zur Zugehörigkeit des Tellurs zum Selen erblicken. Auch dieser Grund kann mich nicht überzeugen. Abgesehen davon, dass auch bei andern Gliedern derselben Gruppe eine ähnliche Zersetzung vorkommen kann, wie z. B. das Chloroplumbat K_2PbCl_6 sich nach Wells (l. c. 337) bei Gegenwart von Wasser zersetzt unter Bildung von Bleisuperoxyd (PbO_2), ist es nur gar zu leicht, bei bis jetzt in einer Gruppe vereinigten Elementen, Unterschiede oder Übereinstimmungen in Bezug auf das chemische Verhalten zu finden. Ich weise z. B. nur auf Silber, das sowohl nach dem periodischen System als in isomorpher Beziehung zu den Alkalimetallen gehört, obwohl es chemisch (Unlöslichkeit des Chlorids, des Sulfids etc.) vollkommen hiervon abweicht.

Der Nachweis der Isomorphie (resp. der Isodimorphie) an einfachen Verbindungen z. B. einfache Salze, Oxyde, Metalle etc., ist nach meiner Ansicht immer bedeutend schwerwiegender als die an komplizierten. Während z. B. Na und K in den einfachen Salzen nicht isomorph sind und sie deshalb auch mit Recht als zwei nicht-isomorphe Metalle betrachtet werden, können ihre komplizierten Verbindungen dennoch isomorph sein, z. B. wie Kalialaun und Natronalaun.

Gegenüber den von mir angeführten Gründen:

1. Der auffallende Mangel an Isomorphie zwischen Kaliumtellurat und Kaliumsulfat[1]);

[1]) Dass von mir der exakte Beweis hierfür noch nicht gegeben ist, will ich Herrn Muthmann gern zugeben. Jeder Unparteiische wird jedoch zustimmen müssen, dass nach meinen Versuchen die Nicht-Isomorphie zwischen dem Sulfat und Tellurat wahrscheinlicher ist als die Isomorphie. Nicht nur, dass isomorphe Mischung zwischen zwei verschieden hydratierten Salzen durchaus nicht unmöglich wäre, wenn hierzu nur Neigung existierte (indem das eine Salz sich mit seinem Krystallwasser nach dem andern fügt, wie das bekannte Beispiel von $CuSO_4 + 5Aq$ und $MgSO_4 + 7Aq$ lehrt, wobei das Kupfersalz, ehe es in den Mg-Sulfat aufgenommen wird, noch $2Aq$ aufnimmt), jedoch besonders die auffallend starke Neigung des Kaliumtellurats, Hydrate zu bilden, so dass dies Salz selbst in heisser konzentrierter Kalilauge nicht wasserfrei wird, steht in so auffallendem Kontrast mit den immer wasserfrei auftretenden K_2SO_4, K_2SeO_4 etc., während dagegen bei den Platinmetallen dieselbe Vorliebe zur Bildung hydratierter Salze ($K_2OsO_4 + 2Aq$, $K_2RuO_4 + Aq$) vorkommt, dass schon aus diesem Grunde eine Abtrennung der Tellurate von den Sulfaten, Seleniaten etc. (abgesehen von jeder Ansicht über Isomorphie) geboten erscheint. — Herr Muthmann hält es für sehr wahrscheinlich, dass, wenn es gelänge, ein wasserfreies K_2TeO_4 darzustellen, dies mit K_2SO_4 isomorph sein würde. Ich betrachte dies im Gegenteil als unwahrscheinlich und erwarte viel eher eine Isomorphie zwischen K_2TeO_4 und dem wasserfreien K_2OsO_4

2. Die Isomorphie (resp. Isodimorphie) zwischen Kaliumtellurat und Kaliumosmiat;

3. Der Mangel an Mischfähigkeit zwischen Schwefel und Tellur[1]), während Schwefel und Selen sich leicht mischen;

4. Die Neigung zu zahlreichen chemischen Verbindungen zwischen Schwefel und Tellur, welche Neigung nicht vorkommt bei Schwefel und Selen;

(wenn es gelingt auch dieses darzustellen), weil eine solche zwischen den beiden Salzen mit $2Aq$ schon existiert. — Herr Muthmann hat uns eine ausführliche krystallographische Untersuchung der Tellurate versprochen (l. c. 1012). Ich hoffe sehr, dass hieraus neues Licht entstehen und die hängende Frage damit in dem einen oder dem andern Sinne gelöst werden wird. Vorläufig kann ich jedoch nicht anders als bei meiner ursprünglichen Meinung bleiben, welche ich glaube genügend begründet zu haben.

[1]) Weil *Te* sich nicht, wie *Se*, mit *S* mischt, halte ich auch die Mischfähigkeit von *Te* und *Se* für wenig wahrscheinlich. — Ebenso wie das früher von Herrn Muthmann angeführte Mineral von Faczebaja, halte ich auch das jüngst (l. c. 1011) von demselben Forscher angegebene selenhaltige Tellur von Honduras (Americ. Journ. of Science **40**, 75. 1890; Referat in der Zeitschr. f. Krystall. **20**, 470. 1892) für nicht entscheidend, indem, wie ich früher angab (diese Ztschr. **9**, 402), solche undurchsichtige Mineralien so stark verunreinigt sein können, dass sie niemals als triftiger Grund für eine Isomorphie angeführt werden können, wenn man auf Grund von durchsichtigen, chemisch reinen und homogenen Produkten an denselben zweifelt. Wie ungeeignet jedoch gerade das in Rede stehende Mineral von Honduras hierzu ist, ergiebt sich unter andern aus dessen Beschreibung als: „eine nur derb auftretende Substanz mit undeutlicher säuliger Struktur, aber einer vollkommenen Spaltbarkeit nach einem Prisma von 60°“. Nach Abzug von 65-68% Gangmasse (bestehend aus 43% Quarz und 19% Baryt mit etwas Gips und Thonerde) ergab die Analyse 70-69% *Te* und 29-31% *Se*. — Es tritt also nicht in isolierten reinen Krystallen, sondern als derbe, stark verunreinigte Masse auf. Wie wenig Wert die Spaltbarkeit hier hat, weiss jeder, der bekannt ist mit der Thatsache, wie stark verunreinigt Mineralien mit Einschlüssen sein können, ehe sie ihre Spaltbarkeit verlieren (es sei z. B. auf den von Sandkörnern strotzenden Kalkspat von Fontainebleau hingewiesen). — Herr Muthmann stellt eine genauere goniometrische Messung an Krystallen von hexagonalem metallischem Selen in Aussicht. Aus früher von mir (diese Zeitschr. **9**, 401) angeführtem Grunde würde mich eine genauere Übereinstimmung derselben mit den Tellurkrystallen, als bis jetzt gefunden worden ist, nicht überzeugen, ebensowenig wie ich z. B. wegen den recht gut stimmenden Rhomboëderwinkeln von Tellur (86°57′) und Wismut (87°40′) an eine Isomorphie dieser beiden Elemente glaube. — Was schliesslich die von Herrn Muthmann angeführte Übereinstimmung der physikalischen Eigenschaften (Farbe, Glanz, Sprödigkeit etc.) zwischen Tellur und metallischem Selen betrifft, so kann auch dies mich nicht von der Isomorphie überzeugen. Schwefel und Selen sehen z. B. einander äusserlich höchst unähnlich, sind aber isodimorph und in ihren Verbindungen meistens immer isomorph. Viele Metalle dagegen können einander äusserlich ähnlich sehen, in ihrem Salze vollkommen abweichen.

5. Die Stelle des Tellurs (Atomgewicht = 128) im periodischen System [1]);

betrachte ich die Isomorphie zweier komplizierter Verbindungen wie $K_2 SeBr_6$ und $K_2 TeCl_6$, also aus einer Reihe Doppelsalze, wo ausser *Se* und *Te* fast alle möglichen tetravalenten Elemente auftreten können, von wenig Wert.

Zu der definitiven Aussprache, dass das Tellur eher in die Gruppe der Platinmetalle, als in die des Schwefels und Selens gehört, erachte ich mich — wie ich auch früher hervorhob — noch nicht berechtigt. Nur ist es mein Zweck die Aufmerksamkeit der Chemiker darauf zu lenken, dass die alte Ansicht der Zugehörigkeit des *Te* zu *Se* und *S* wohl nicht so sicher ist als man bis jetzt geglaubt hat.

Nachtrag zu Abschnitt XVIII.

Natriumchromat. Auf die von mir mehrmals berührte Frage der verschiedenen Hydrate des Na_2CrO_4 ist neuerdings Herr H. Traube nochmals zurückgekommen [2]).

Das Hydrat $Na_2CrO_4 + 4\,Aq$, dessen Existenz von mir anfänglich [3]) bezweifelt, nachher [4]) aber bestätigt wurde, ist auch von Traube dargestellt und sein Wassergehalt zu $4\,H_2O$ festgestellt.

Weiter gelang es ihm, sicher die Existenz des wasserfreien Chromats, welche von Wyrouboff [5]) verneint, von mir [6]) aber entschieden angenommen wurde, nachzuweisen. Es gelang ihm, dasselbe sogar durch längere Zeit fortgesetzte Züchtung bei höherer Temperatur (60° bis 70°) in messbaren Krystallen zu erhalten, welche sich als rhombische

---

[1]) Wie ich früher angab, betrachte ich es als etwas voreilig, wie Herr Brauner that, wegen des grossen Atomgewichts des Tellurs, hierin neue schwere Elemente anzunehmen (von denen eines sogar schon den Namen Austriacum bekommen hat; Dammer **1**, 716). Wie vorsichtig man im allgemeinen sein muss mit der Annahme solcher neuen Elemente aus den schwankenden Atomgewichtsbestimmungen, lehren uns die von Herrn G. Krüss in München angekündigten und sogar schon patentierten neuen Metalle, welche dem Kobalt und Nickel beigemischt sein sollten, welche aber, wie jüngst Herr Cl. Winkler (Zeitschr. für anorg. Chem. **4**, 10. 1893) überzeugend nachwies, höchstwahrscheinlich nur Verunreinigungen (aus den angewandten Glasgefässen stammend) zuzuschreiben sind.

[2]) Zeitschr. für Krystallogr. **22**, 138. 1893.

[3]) Diese Zeitschr. **8**, 50.

[4]) Diese Zeitschr. **10**, 547.

[5]) Bull. soc. min. **2**, 177. 1879.

[6]) Diese Zeitschr. **8**, 49.

Pyramiden erwiesen, welche denen des wasserfreien Natriumsulfats vollkommen ähnlich waren[1]). Die Axenverhältnisse sind:

Na_2CrO_4 $\quad a:b:c = 0{\cdot}5814:1:1{\cdot}2513,$

Na_2SO_4 $\quad 0{\cdot}5918:1:1{\cdot}250$[2]).

Die Krystalle sind identisch mit denen des von Wyrouboff aufgefundenen $Na_2CrO_4 + 2\,Aq$, so dass hier angenommen werden muss, dass letzterer Forscher sehr stark durch Mutterlauge oder Hydrate verunreinigte Krystalle zur Analyse angewendet hat.

Die Sache dürfte jetzt wohl als endgültig gelöst zu betrachten sein. Bei dem Natriumchromat besteht also ausser dem $Na_2CrO_4 + 10\,Aq$, welches mit dem Glaubersalz, und dem wasserfreien Na_2CrO_4, welches mit dem Na_2SO_4 isomorph ist, nur ein zwischenliegendes Hydrat $Na_2CrO_4 + 4\,Aq$. — Das Hydrat mit $2\,Aq$ existiert dagegen nicht.

Auch sei hier noch auf die von demselben Forscher nachgewiesene recht interessante Isomorphie des Natriumsulfits mit dem Natriumkarbonat hingewiesen[3]). Das $Na_2SO_3 + 10\,Aq$ ist isomorph mit dem $Na_2CO_3 + 10\,Aq$, das $Na_2SO_3 + 7\,Aq$ isodimorph mit $Na_2CO_3 + 7\,Aq$. Abgeschieden von dem (wohl zum erstenmal nachgewiesenen Beispiel einer Isomorphie zwischen Kohlenstoff und Schwefel, welcher letzte hier natürlich vierwertig auftritt) ist die Isomorphie und die Mischfähigkeit der beiden Salze auch wichtig in technischer Hinsicht, nämlich in der Sodafabrikation, weil sie das leichte Zusammenkrystallisieren und zugleich die Schwierigkeit, die Sodakrystalle von Natriumsulfit rein zu erhalten, erklärt.

Nachträglich erwähne ich auch noch, dass bei meiner früher[4]) gegebenen Aufzählung von beobachteten Fällen von Isomorphie, resp. Isodimorphie der Molybdate und Sulfate, ausser den angeführten Beobachtungen von Zepharovich und Schultze auch der von Wyrou-

---

[1]) Ich hatte früher diese Isomorphie bezweifelt auf Grund des merkwürdigen Auftretens des Na_2CrO_4 in dünnen Nadeln, während Na_2SO_4 immer in Pyramiden auftritt. Nach Traube (l. c. 140) sollen bisweilen prismatische Formen auftreten, welche als Übergang aufgefasst werden können. Dennoch ist die auffallende Habitusdifferenz beider Salze (wovon sich jeder überzeugen kann, indem er einen Tropfen Na_2SO_4-Lösung neben einem Tropfen Na_2CrO_4-Lösung auf einem Objektglas bei ca. 100° verdampft) höchst merkwürdig und dürfte vielleicht eine Dimorphie des Na_2CrO_4 nicht unmöglich sein.

[2]) Rammelsbergs Aufstellung.

[3]) Zeitschr. f. Krystallogr. **22**, 143. 1893.

[4]) Diese Zeitschr. **8**, 68.

boff[1]) mittels Krystallwinkelmessungen nachgewiesenen Formanalogie von $MgSO_4 + 5\,Aq$, $MgCrO_4 + 5\,Aq$ und $MgMoO_4 + 5\,Aq$ zu erwähnen ist. Es bilden diese Salze eine trikline Reihe, wozu auch der Kupfervitriol, $CuSO_4 + 5\,Aq$, gehört.

Auch der längst bekannte Chromgehalt verschiedener Wulfenite ($PbMoO_4$)[2]) weist auf eine Isomorphie zwischen Chrom und Molybdän hin.

XXII.

Über die künstliche Färbung von Krystallen anorganischer Körper mittels organischer Farbstoffe.

Es sind schon längst mehrere Beispiele von innigen, homogenen oder, wie man sich mit Fischer[3]) bezeichnender ausdrückt, „verwaschenen" oder „diluten" Färbungen bekannt an in der Natur vorkommenden Mineralien, welche sich unmöglich durch isomorphe Mischung erklären lassen.

Untersucht man den grauen Rauchquarz (oder die tiefschwarze Quarzvarietät Morion), das dunkelindigoblaue Steinsalz, den dunkelvioletten oder smaragdgrünen Flussspat in dünnen Schliffen unter dem Mikroskop, so kann man kein farbiges Pigment entdecken (wie es bei manchen anderen Mineralien z. B. den grünen: Chrysophras, Heliotrop, Amazonenstein, den roten: Eisenkiesel, Aventurin, Carnallit, Heulandit, der Fall ist). Die farbige Materie muss hier also deutlich in feinster, durch die stärksten Vergrösserungen nicht mehr aufzulösender Verteilung zwischen den farblosen SiO_2-, $NaCl$-, $CaFl_2$-Teilchen vorkommen: die Färbung ist ebenso „dilut", wie bei echt isomorphen Mischungen oder wie bei Gemischen von Flüssigkeiten z. B. von Wein und Wasser.

Nähere Untersuchungen über die chemische Natur dieser farbigen Beimischungen haben ergeben, dass sie gewöhnlich aus sehr geringen

---

[1]) Bull. soc. min. **12**, 36.

[2]) Naumann-Zirkel, Mineralogie. 12. Aufl., S. 508.

[3]) Fischer unterscheidet in seinen kritischen mikroskopisch-mineralogischen Studien 1869, S. 46: a. ganz verwaschene (dilute) Färbung (Quarz, Flussspat etc.); b. Pigmentfärbung (Amazonenstein, Eisenkiesel); c. Färbung durch interponierte Kryställchen (z. B. durch Eisenglanzblättchen im Sonnenstein, Carnallit). — In der zweiten Fortsetzung seiner kritischen Studien (1873) kommt er nochmals ausführlich auf die Farbe der Mineralien zurück. — Nur ist es nach meiner Ansicht zu bedauern, dass er den Begriff „Pigment" nicht beschränkt auf mikroskopisch sichtbare Pünktchen (sogen. „substantiell erkennbare Pigmente"), sondern auch von „verwaschenen Pigmenten" spricht, was hier zu störender Begriffsverwirrung Veranlassung geben kann.

Quantitäten von Kohlenwasserstoffen, besonders sogenannten bituminösen Stoffen bestehen.

Es ist deutlich, dass die Konstatierung dieser innigen Mischungen erst nach Einführung des Mikroskops in der Mineralogie hat stattfinden können. Hier hat der verstorbene Freiburger Forscher Prof. H. Fischer (welcher besonders durch seine Nephritstudien und die daran geknüpften, weittragenden archäologischen Folgerungen bekannt ist) am Ende der sechziger Jahre bahnbrechend gearbeitet und eine grosse Zahl sogen. „Mineralien" als Gemische erkannt.

Fischer giebt in seinen Kritischen Studien noch manches Beispiel diluter Färbung von Mineralien, z. B. der blaue Anhydrit von Sulz, mehrere Quarzvarietäten, wie der violette Amethyst, der gelbe Citrin, der blassrote Rosenquarz, ebenfalls der honiggelbe Kalkspat von Auerbach u. s. w. Auch ein rotes Steinsalz aus Lothringen zeigte nach ihm eine dilute Farbstoffverteilung[1]).

Überhaupt ist die Farbe mancher Edelsteine an einem derartigen dilut verteilten Farbstoff verbunden, weil ihre eigene Substanz vollkommen farblos ist, wie z. B. der aus Al_2O_3 bestehende blaue Saphir und rote Rubin, welche beide auch dichroïtisch sind (farblos-farbig). Auch hier ist die Farbe wahrscheinlich geringen Mengen von Kohlenwasserstoffen und nicht anorganischen Beimischungen[2]) (z. B. dem bei

[1]) Sénarmont (Ann. de Chim. et de Phys. **41**, 320. 1854) führt als Beispiel noch den rauchgrauen Schwerspat (la baryte sulfatée enfumée) an.

[2]) Obwohl es sehr leicht ist, bei der grossen Zahl farbiger Metallverbindungen jede Farbe eines Minerals einem entsprechenden Metalle zuzuschreiben, z. B. ganz analog den gefärbten Glasflüssen, blau *Co*, grün *Cr*, violett *Mn* etc., so ist dies bei Mineralien durchaus nicht erlaubt, obwohl es früher oft und jetzt noch bisweilen stattfindet. — So wird z. B. die violette Farbe des Amethystes oft einem Manganisilikat zugeschrieben, was schon wegen der auf wässerigem Wege stattgefundenen Entstehung dieses Minerals recht unwahrscheinlich ist, aber ausserdem noch durch die Thatsache, dass beim Erhitzen diese violette Farbe des Amethystes vollkommen verschwindet, fast unannehmbar gemacht wird, weil bekanntlich, wie wir von der violetten *Mn*-haltigen Glas- oder Boraxperle wissen, die violette Manganverbindung der Hitze recht gut widersteht. Analysen von dunkelviolett gefärbten brasilianischen Amethysten zeigten nach Heintz (Pogg. Ann. **60**, 525) nur 0·01% *Mn*, welche Spur unmöglich die intensive Farbe hervorgerufen haben kann. Die sonderbarste Erklärung der violetten Farbe des Amethysten ist wohl die mittels Kaliumferrat K_2FeO_4 (siehe Quenstedt, Mineralogie (1877) S. 239). Viel natürlicher ist es auch hier, bei dem Amethyst ebenso wie bei dem violetten Flussspat die Färbung einem Kohlenwasserstoffe zuzuschreiben. — Auch bei dem Rosenquarz ist ein geringer Gehalt an Titansäure als färbendes Prinzip angenommen, Fuchs fand 1·5% TiO_2, obwohl es nicht recht ersichtlich ist, in wie weit das farblose TiO_2 das SiO_2 rot färben soll. [Berthier nahm viel

dem Rubin oft angenommenen Gehalt an Chromoxyd)[1]) zuzuschreiben. Auch die bisweilen vorkommenden merkwürdigen farbigen Diamanten (gelb, grün, rot, blau) haben wohl ebenfalls Spuren von Kohlenwasserstoffen ihre Farbe zu verdanken. Vielleicht ist dies auch mit dem blauen Spinell und Zirkon der Fall. Wie Fischer angiebt, erwähnt Schneider[2]) bei der Besprechung des Farbstoffes von Edelsteinen, dass sich in Quarzen Kohlenwasserstoffverbindungen nachweisen lassen, welchen auch der Geruch des Quarzes beim Reiben zuzuschreiben sei.

---

richtiger Bitumen als Ursache der Farbe an (Quenstedt 241.)] Von allen diesen Erklärungen kommt man jetzt mit Recht zurück, weil sich bei vielen späteren Untersuchungen immer eine organische Substanz als Ursache der Färbung herausgestellt hat. So hat man früher die grüne Farbe des Amazonensteins einem kupferhaltigen Pigment zugeschrieben, bis Descloizeaux zeigte, dass auch hier organische Substanzen die Ursache der Färbung waren. Dass diese überhaupt die Ursache der Farben der angeführten Mineralien sind, beweist die Thatsache, dass fast immer die Farbe bei Erhitzung verschwindet, was oft mit deutlich brenzlichem Geruch und oft nachzuweisender Gewichtsabnahme zusammengeht. Dass ausserdem Kohlenwasserstoffe die merkwürdige Eigenschaft haben, von Mineralien gern aufgenommen zu werden, beweist das häufige Vorkommen von Stinkkalk, Stinkquarz etc. — Ein gerade hierher gehörendes Beispiel ist die zarte rosenrote Farbe, welche die an und für sich vollkommen farblosen Apophyllitkrystalle zeigen und welche bis jetzt immer einem Gehalt an Kobalt (welchen man sogar als Fluorkobalt annimmt) zugeschrieben wurde, was mir ebenfalls immer sehr unwahrscheinlich erschienen ist. Man trifft genau dieselbe zartrosenrote Farbe bei dem Rosenquarz und bei den bekannten blassroten Flussspatoktaëdern aus den Alpen an, und glaube ich, dass bei allen drei wiederum Kohlenwasserstoffe als Ursache anzunehmen sind. — Dennoch ist die Erscheinung sehr rätselhaft, besonders weil man noch niemals die farbige Substanz hat isolieren können.

[1]) Allerdings ist bei Rubin, nach der künstlichen Darstellung dieses Minerals von Frémy, welcher es in der Glühhitze aus Al_2O_3 mit einer Spur Cr_2O_3 bereitete, die Annahme des Chromoxyds als färbendes Prinzip möglich. Ebenso ist, wie Wöhler nachwies, Cr_2O_3 die Ursache der grünen Farbe des Smaragds. Bei dem Saphir kann man jedoch schwer Metallfärbung annehmen, weil die blaue Farbe in der Hitze verloren geht. (Die jüngste Annahme Frémys [Compt. rend. **111,** 667. 1890], dass auch die blaue Farbe des Saphirs auf einer anderen Oxydationsstufe des Chroms beruht als die rote im Rubin, kann ich daher nicht zugeben.) Ausserdem ist der Reichtum der natürlichen Rubine und Saphire an Flüssigkeitseinschlüssen (sowohl aus wässerigen Salzlösungen als aus liquider Kohlensäure bestehend), welcher besonders von Sorby nachgewiesen wurde (siehe Zirkel, Mikroskopische Beschaffenheit der Mineralien 1873, S. 205), wohl schwierig mit der hohen Temperatur, welche Frémy anwandte, zu vereinen.

[2]) Pogg. Ann. **117,** 653. 1862. Schneider bestreitet darin Tournet die Priorität der Entdeckung, dass die Farben der Edelsteine den flüchtigen Kohlenwasserstoffen zuzuschreiben seien. Schon im Jahre 1855 (Pogg. Ann. **96,** 282) soll Schneider dies an farbigen Quarzen nachgewiesen haben.

Wyrouboff[1]) hat verschiedene intensiv gefärbte Flussspate untersucht und fand, dass sie deutlich Kohlenwasserstoffe enthielten, welche sich bei der Erhitzung verflüchtigten, während zugleich die Farbe verschwand und sie wasserhell wurden. Bei einigen (z. B. dem schwarzblauen Fluorit von Wölsendorf in Bayern) war sogar der Kohlenwasserstoff durch Äther extrahierbar. Er fand, dass die meisten gefärbten Flussspate 0·009 bis 0·015 % Kohlenstoff und 0·002 bis 0·004 % Wasserstoff enthielten, dass dagegen der farblose Flussspat keine bituminöse Substanz enthält und beim Erhitzen keinen Gewichtsverlust erleidet[2]).

Recht merkwürdig ist es, dass es noch niemals gelungen ist, künstlich derartig gefärbte Mischungen von farblosen anorganischen Körpern mit Kohlenwasserstoffen darzustellen. Zwar würde dies bei dem schlechtlöslichen SiO_2 und $CaFl_2$ im Laboratorium sehr schwierig gehen[3]), beim $NaCl$ besteht dieses Hindernis nicht. Löst man jedoch — wie schon von mehrern Forschern versucht worden ist — das dunkelblaue Steinsalz von Stassfurt oder Hallstadt in Wasser, so ist nicht nur die Lösung vollständig farblos (und ohne jede Metallreaktion), sondern später krystallisiert das Chlornatrium hieraus wiederum in vollständig farblosen Würfeln ohne Spur von Blaufärbung[4]). Die Erscheinung ist so-

[1]) Bull. de la Soc. des naturalistes de Moscou **39**, 120. 1866 und **40**, 228. 1867.

[2]) Besonders auffallend ist es, wie sehr die blaue Farbe und ihre Nüancen durch diese Kohlenwasserstoffe zum Vorschein gerufen werden: reinblau im Steinsalz, Disthen, Saphirin, Cölestin, Saphir; violblau im Amethyst, Flussspat, Apatit, Zirkon, Spinell; blaugrün in Flussspat. — (Auf die von Becquerel (Compt. rend. **101**, 209) nachgewiesene höchst rätselhafte Färbung (violett und braun) von farblosem Flussspat und Steinsalz mittels elektrischer Entladungen möge hier nur hingewiesen sein.) — Die merkwürdige Fluorescenz des blaugrünen Flussspats ist — obwohl ziemlich sicher dem Farbstoff zuzuschreiben, ja sogar als Beweis anzuführen, dass es sich hier um feste Lösung und nicht um Pigment handelt (Groth, Phys. Kryst. 2. Aufl. 156) — durchaus keine allgemeine Eigenschaft, weil die andern blauen Mineralien sie nicht zeigen.

[3]) Auf die merkwürdige und für den Begriff kaum fassliche künstliche Färbung von Quarzkrystallen sei hier nur hingewiesen. Fischer (Kritische Studien, 2. Forts., S. 2, Anm. 1, 1873) giebt einen Fall an, wo ein derartiger künstlich gefärbter blutroter Quarz eine dilute Farbenverteilung zeigte. Wie ein Farbstoff in einen fertigen Krystall eindringen kann, ist schwer zu begreifen. — Selbstverständlich soll hiermit nicht die künstliche Färbung von Agat und Onyx, wie sie schon im Altertum und nachher in Oberstein stattfand, mittels Honig und Schwefelsäure verwechselt werden; hier dringt die organische Substanz in die porösen Schichten und lässt die kompakten ungefärbt.

[4]) Auch fanden Kenngott und Rammelsberg (Mineralchemie, 2. Aufl., 1875, S. 197), dass die blaue Farbe des Hallstädter Steinsalzes beim gelinden Erhitzen vollkommen verschwand und also von keinem Metall (Kobalt und Kupfer) herrührte.

mit noch ziemlich unerklärlich. Vielleicht, dass in der Tiefe des Erdinnern wegen des grossen Druckes Kohlenwasserstoffe in der Salzsoole gelöst werden können, was bei gewöhnlichem Druck unmöglich ist[1]). Auf die jüngsten Erklärungsversuche der blauen Farbe des Steinsalzes als rein optisches Phänomen (also nicht verursacht durch eine blaue Substanz) mag hier nur hingewiesen werden[2]), schliesslich auch auf die höchst auffallende Thatsache, dass nur Chlornatrium und nicht Chlorkalium die blaue Farbe zeigt, indem, wenn Sylvin blaue Flecke zeigt, diese von eingeschlossenem Steinsalz herrühren[3]). Ebenso werden die schön blauen Partien bei Stassfurt und Kalucz von farblosen Kalisalzen umhüllt. Es scheint unter den zahlreichen Mineralien (Abraumsalzen der Steinsalzbergwerke nur das *NaCl* die merkwürdige Eigenschaft der Blaufärbung zu besitzen, obwohl alle doch mit denselben Kohlenwasserstoffen in Berührung gewesen sein müssen.

Weil es möglich ist, dass die blaue Farbe deshalb nicht entsteht, weil die bituminöse Substanz nicht in Wasser löslich ist, so habe ich

---

Nöllner (Privatmitteilung an Rammelsberg, l. c. 197) hält Schwefel, Johnson das blaue Natriumsubchlorid für die Ursache der Farbe (Gmelin-Kraut 2, 204. 1886). Letztere schon an und für sich höchst unwahrscheinliche Erklärung wurde von G. Rose (Neues Jahrb. f. Mineral. 1862, 881) widerlegt, indem er zeigte, dass das Subchlorid mit Wasser Wasserstoff entwickelt, was das blaue Steinsalz nicht thut. — Die rote und grüne Farbe des Steinsalzes ist sogar von einigen Forschern gefärbten Infusorien zugeschrieben, was von andern dagegen wiederum bestritten worden ist.

[1]) Dass das Steinsalz oft reichlich Kohlenwasserstoffe einschliesst, beweist das „Knistersalz", welches beim Lösen die Gase mit knisterndem Geräusch entweichen lässt und auch beim Zerschlagen stark bituminös riecht. — Auch wird der Reichtum des gefärbten Steinsalzes an organischen Stoffen durch die Thatsache bewiesen, dass oft die Lösungsrückstände des roten Steinsalzes zu Berchtesgaden schnell anfangen zu gären und zu stinken.

[2]) Ochsenius, Neues Jahrbuch für Mineral. 1886, **1**, 177. Siehe auch die Abhandlung von B. Wittjen und H. Precht, Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1883, 1454 und das Buch von Ochsenius, Die Bildung der Steinsalzlager und ihrer Mutterlaugensalze, Halle 1877, S. 117. Ob der Schluss, dass, weil sich im Spektrum des blauen Steinsalzes ein Absorptionsstreifen zeigt, während in der wässerigen Lösung sich keiner auffinden liess, die blaue Färbung nicht einem Stoffe (also z. B. einem Kohlenwasserstoffe) zugeschrieben werden kann, sondern nur eine optische Erscheinung bildet, richtig ist, kommt mir zweifelhaft vor. Dass die wässerige Lösung des dunkelblauen *NaCl* vollkommen farblos ist, ist schon ein Beweis dafür, dass die färbende Substanz nicht in Wasser löslich ist. Sie kann darum jedoch sehr gut als „feste Lösung" im Steinsalz vorkommen. — Ob die Annahme des Schwefels wahrscheinlicher ist als die des Kohlenwasserstoffes, möchte ich ebenfalls bezweifeln.

[3]) Quenstedt, Handbuch der Mineralogie (3. Aufl. 1877), S. 626.

versucht eine Flüssigkeit, welche sowohl $NaCl$ als Bitumen löste, zu benutzen, nämlich ein Gemisch von wässerigem Alkohol und Äther. Aus dieser von gelöstem Bitumen gelb gefärbten Lösung krystallisierte jedoch das $NaCl$ wiederum in farblosen Würfeln aus.

Ein anderes Beispiel einer derartigen diluten Färbung an Mineralien ist das schön himmelblaue Strontiumsulfat, welches sogar seinen Namen „Cölestin“ (von coelestis = himmelblau) dieser Farbe zu danken hat, obwohl das $SrSO_4$ vollkommen farblos ist und kein einziger blauer Körper existiert, welcher hiermit isomorph und chemisch analog sein konnte[1]). Dasselbe ist der Fall beim Disthen, welches auch oft prachtvoll blau gefärbt ist und hieran ebenfalls seinen zweiten Mineralnamen „Cyanit“ (von kyaneos = dunkelblau) zu danken hat, obwohl seine Substanz (Aluminiumsilicat Al_2SiO_5) vollkommen farblos ist. Einen weiteren ähnlichen Fall finden wir beim berlinerblauen Saphirin, einem an und für sich farblosen $MgAl$-Silicat, welches auch nach seiner Farbe benannt worden ist.

Vollständigkeitshalber sei hier noch hingewiesen auf einen Versuch Forchhammers (Pogg. Ann. **91**, 581, 1854), die blaue Farbe aller obenangeführten Mineralien auf das blaue Ferroferriphosphat (welches hydratiert als das Mineral Vivianit vorkommt) zurückzuführen. Diese Annahme, welche ich in keinem einzigen Lehrbuche erwähnt finde, hat (obwohl oft kleine Mengen Eisenoxyd und Phosphorsäure in den betreffenden Mineralien nachgewiesen sind) also wohl mit Recht keinen Glauben gefunden. Nur in den gefärbten und dann immer stark dichroïtischen Apatiten wäre die Annahme nicht ganz unmöglich, besonders in den blau- oder violettgefärbten z. B. die entenblauen von Arendal und die amethystfarbigen aus den Zinnerzlagerstätten Sachsens; obwohl ich für mich auch hierbei geneigt bin, sie den Kohlenwasserstoffen zuzuschreiben. — Ebensowenig ist Ultramarin im allgemeinen als blaufärbendes Prinzip anzusehen, obwohl dies in sehr vereinzelten Fällen (Haüyn) natürlich der Fall ist.

Bisweilen hat man versucht Schwefel als das färbende Prinzip der vorhin angeführten Mineralien anzunehmen. Nöllner und Ochsenius nahmen dies, wie vorher erwähnt, beim blauen Steinsalz an. Neuerdings fand Knapp (Journ. f. prakt. Chemie **38**, 55. 1888), dass der sogenannte „schwarze Schwefel“ am dünnsten Rande blau durchscheinend ist. Er sucht hierin die Ursache der blauen Farbe des Ultramarins. In einem

[1]) Auch die analogen Sulfate des Calciums und Baryums (Anhydrit und Schwerspat) zeigen bisweilen, obwohl nicht so regelmässig wie Cölestin, die Blaufärbung. Bei $PbSO_4$ (Anglesit) ist sie niemals beobachtet.

Referat über diese Arbeit vermutet Muthmann (Zeitschr. f. Krystallograph. **18**, 636. 1891), dass die blaue Farbe des Cölestins, welche bekanntlich zu Girgenti in Sicilien zusammen mit Schwefel vorkommt, ebenfalls von diesem schwarzen *S* herrührt. Mir kommt diese Erklärung sehr gekünstelt vor, und finde ich die Annahme von bituminösen Stoffen, welche ja fast überall im Erdreich vorhanden sind, befriedigender.

Es wäre dringend zu wünschen, dass diese sowohl für die Mineralogie als für die physikalische Chemie im allgemeinen hochinteressante Frage nach der Möglichkeit der Färbung mittels Kohlenwasserstoffe gelöst würde. Analysen der wahrscheinlich immer nur in Spuren auftretenden Verunreinigungen werden hier wenig helfen. Mehr erwarte ich von Lösungen und Krystallisierungen unter starkem Druck.

An künstlich dargestellten Salzen hatte man bis vor kurzem nur ein einziges Beispiel einer derartigen Mischungsanomalie, nämlich den altbekannten Versuch Sénarmonts, welcher Forscher im Jahre 1854 durch Auskrystallisieren des monoklinen krystallwasserhaltigen Strontiumnitrats $SrN_2O_6 + 4\,Aq$ in einer kampecheholzextrakthaltigen Lösung dies Salz in roten Krystallen erhielt, welche stark dichroïtisch waren und somit das erste Beispiel eines künstlichen Dichroïsmus darstellten [1]). Weil die Untersuchungen Sénarmonts [2]) nirgends gehörig erwähnt sind (Ursache hiervon mag vielleicht sein, dass der in den Pogg. Ann. gegebene Auszug unvollständig ist, indem nur das $SrN_2O_6 + 4\,Aq$ erwähnt wird), so komme ich hier auf diese Untersuchung zurück, indem ich auf die Originalarbeit bezugnehme, weil sie mehrere interessante Sachen enthält, welche bekannt zu werden verdienen.

Sénarmont giebt zwar das Strontiumnitrat als sein bestes Beispiel an, in welches der Dichroïsmus am stärksten auftritt, jedoch hat er diese Erscheinung in schwächerem Grade auch an einigen anderen Salzen beobachtet.

Sehr auffallend ist, dass Sénarmont vollkommen innige Mischung von Krystallen und Farbstoffen zwar als wünschenswert, aber nicht als notwendig annimmt:

„d'autres (cristaux) n'admettent le principe colorant qu'irrégulièrement interposé entre leurs fibres, mais sa diffusion parfaite ne semble heureusement pas toujours indispensable".

[1]) Als hierher gehörendes recht merkwürdiges Beispiel einer intensiven Färbung mittels organischer Stoffe mag wohl die schon längst bekannte Thatsache gelten, dass der gelbe Schwefel sich durch Spuren von Fett tiefbraun färbt. Auch dies ist sehr rätselhaft. [2]) Compt. rend. **38**, 101; Ann. de Chim. et de Phys. (3) **41**, 319; Pogg. Ann. **91**, 491. 1854.

Der etwas ungebräuchliche und manchmal wiederholte Ausdruck „fibres des cristaux“ („Krystallfasern“), zwischen welchen sich der Farbstoff absetzen soll, ist wohl so aufzufassen, dass bei einschlussreichen Krystallen (wie z. B. Salpeter) stellenweise die Schichten fester Substanz mit den flüssigen abwechseln.

Die erwähnte Thatsache ist jedenfalls sehr auffallend; allgemein wird auch jetzt noch angenommen, dass Dichroïsmus nur bei innigster (sozusagen molekularer) Mischung möglich ist, siehe z. B. Lehmann, diese Zeitschrift **8**, 544. 1891.

Ich selber habe bei meinen zahlreichen Versuchen immer darauf geachtet, konnte aber niemals Dichroïsmus an sichtbaren Einschlüssen farbiger Substanz zuschreiben.

Kaliumjodat, KJO_3, krystallisiert z. B. immer in sehr einschlussreichen Krystallen, sie sehen stets milchweiss aus. Lässt man es aus Lösungen verschiedener Farbstoffen krystallisieren, so sind die Krystalle fast immer dunkel gefärbt wegen der zahlreichen Hohlräume mit gefärbter Mutterlauge. Niemals traf ich jedoch Dichroïsmus an. Das KJO_3 ist nämlich nicht, wie in den Lehrbüchern erwähnt, regulär, sondern zwischen gekreuzten Nicols ziemlich stark doppelbrechend (ich machte hierauf schon früher, diese Zeitschr. **9**, 307. 1892, aufmerksam), so dass man sehr gut Dichroïsmus erwarten könnte).

Sénarmont findet weiter, dass krystallwasserhaltige Salze leichter Farbstoff aufnehmen als wasserfreie; dagegen ist nach ihm die schwache Doppelbrechung die erste Ursache, dass auch der Dichroïsmus nicht kräftig auftritt. Ob im allgemeinen ein derartiger Parallelismus zwischen Doppelbrechung und Pleochroïsmus besteht, möchte ich sehr bezweifeln: es giebt schwach doppelbrechende Körper, wie Apatit, die, wenn sie gefärbt sind, sehr stark dichroïtisch sind, während andere sehr stark doppelbrechende Körper, wie z. B. Rutil, keinen oder nur sehr schwachen Pleochroïsmus zeigen.

Er versuchte zahlreiche Salze und zahlreiche Farbstoffe. Das Resultat dieser „tâtonnements infinis“ war nur ein gutes Beispiel (das SrN_2O_6+4Aq) von inniger Mischung und deutlichem Dichroïsmus; während bei fünf (Rohrzucker, Seignettesalz, Borax, Kali- und Natronsalpeter) der nur sehr schwache Dichroïsmus nach Sénarmont den Einschlüssen zuzuschreiben war.

Dies, nach meiner Ansicht so äusserst wichtige Resultat, dass also die Farbstoffaufnahme eine grosse Ausnahme ist, wird leider niemals erwähnt. Es ist doch eigentlich die erste experimentelle Bestätigung der Thatsache, dass ein Krystall in seinem Gefüge keine fremden Teile verträgt und sie beim Krystallisieren forttreibt.

Unter den Farbstoffen wählte er absichtlich amorphe Pflanzenfarben (Extrakt von Kampecheholz, Fernambukholz, Orseille, Indigo, Lackmus, Wau (Reseda), Safran), damit nicht der eigene Dichroïsmus des Farbstoffes die Sache verwirren könnte.

Er arbeitete leider nicht mikroskopisch, sondern züchtete grosse Krystalle in Bechergläsern, die er auch in dicken Platten zur optischen Untersuchung anwendete. Die wichtige Entscheidung, ob Pigment oder dilute Färbung auftritt (welche selbstverständlich nur mikroskopisch stattfinden kann), war ihm nicht möglich.

Das Strontiumnitrat, welches sich bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur wasserfrei in regulären Oktaëdern, jedoch in der Kälte in monoklinen krystallwasserhaltigen Säulen $SrN_2O_6 + 4\,Aq$ ausscheidet, ist in letzter Form imstande sich innig mit verschiedenen Farbstoffen zu mischen. Sénarmont fand, dass innige Mischung und Pleochroïsmus nicht nur mit dem Extrakt des Kampecheholzes (purpurrot, stark dichroïtisch) entstand, sondern auch mit denen von Fernambukholz (karminrot, stark dichroïtisch), von Orseille (violett, stark dichroïtisch), Indigo (blau, stark dichroïtisch), Lackmus (blau und rot, schwach dichroïtisch), Safran (orangegelb, schwach dichroïtisch), ja er konnte sogar aus einer Lösung, von durch Hitze halb verkohlten organischen Farbstoffen eine graubraune Farbe (an die des Rauchquarzes erinnernd) den Strontiumnitratkrystallen mitteilen, welche in diesem Falle sogar sehr stark dichroïtisch waren (graubraun bis gelbbraun). — Diese Versuche beweisen genügend, dass das Strontiumnitrat sich fast mit allen möglichen Farbstoffen mischen kann[1]).

Dass dies auch für Anilinfarbstoffe gilt, bewies Rosenbusch[2]), welcher im Jahre 1873 dessen $SrN_2O_6 + 4\,Aq$ aus einer fuchsinhaltigen Lösung krystallisieren liess. Er fand, dass auch dieser Farbstoff aufgenommen wurde in den Krystallen und ihnen einen deutlichen Dichroïsmus mitteilte.

Neuerdings hat Becquerel[3]) dasselbe Salz mit mehreren Farbstoffen krystallisieren lassen. Er fand, dass das Salz in einer mit Tusche („Encre de Chine") schwarzgefärbten Lösung farblos auskrystallisiert mit unregelmässigen Einschlüssen des Kohlenstoffs. Der krystallinische,

---

[1]) Auffallenderweise besitzt das wasserfreie reguläre SrN_2O_6 diese Eigenschaft durchaus nicht, sondern krystallisierte — wie ich mich überzeugte — aus allen farbstoffhaltigen Lösungen immer in farblosen Oktaëdern aus.

[2]) Mikroskopische Physiographie der Mineralien, 1. Aufl. 1873, S. 106, 3. Aufl. 1892, S. 210.

[3]) Ann. de Chim. et de Phys. (6) **14**. 249. 1888. — Referat in Zeitschr. für Krystallogr. **18**, 332. 1891.

grüne Farbstoff „vert brillant", wurde, weil er durch das Salz selbst präzipitiert wird, so gut wie nicht aufgenommen, so dass die Krystalle nur äusserst schwach gefärbt und nicht dichroïtisch waren. Andere Farbstoffe, wie Pariser Blau und Ponceaurot (welche amorph sind), wurden gar nicht aufgenommen.

Aus diesen wenigen und nach meiner Ansicht ungenügenden Versuchen schliesst Becquerel, dass nur krystallisierbare Farbstoffe in den Salzkrystallen aufgenommen werden und hierin Dichroïsmus erzeugen können, während bei amorphen Farbstoffen das Salz sich immer farblos ausscheidet.

Der wichtige Einwand des Dichroïsmus des Rauchquarzes und des Amethystes, wobei man die eingeschlossenen Kohlenwasserstoffteilchen doch schwer als krystallinisch annehmen kann, wird einfach beseitigt mit den Worten: „aucune expérience ne prouve qu'elles ne puissent pas cristalliser". Seinem Versuch, dass gefärbtes Glas durch Druck nicht dichroïtisch wird, kann man dagegen den bekannten Versuch von Kundt, dass der amorphe Kautschuk durch Spannung deutlich dichroïtisch wird, entgegenstellen. Ebenso wie den Versuch von Armbronn, dass rote Gelatine bei der Ausdehnung stark dichroïtisch wird[1]).

Es blieb das Strontiumnitrat längere Zeit als vereinzeltes Beispiel von diluter Farbstoffaufnahme bestehen, bis endlich O. Lehmann[2]) vor zwei Jahren die Zahl der künstlichen Färbungen durch zahlreiche neue Beispiele bereicherte. Er hat hierzu einige gut krystallisierende Körper wie Bernsteinsäure, Protokatechusäure, Phtalsäure, Oxalsäure u. s. w.

---

[1]) Auch auf den merkwürdigen Pleochroïsmus gefärbter pflanzlicher Zellmembranen sei hier aufmerksam gemacht, wie dies jüngst durch Armbronn (Wied. Ann. der Phys. **34**, 340 und Referat in Zeitschr. f. Krystallogr. **18**, 436, 669; **20**, 299) untersucht wurde. Durch Eosin rot und durch Jod blau gefärbte Membranen zeigten kräftigen Dichroïsmus. Auch mittels Jod und Anilinfarbstoffen gefärbte tierische Substanzen zeigten Pleochroïsmus. Ebenso auf die Erscheinung, dass man amorphe Farbstoffe, wie Alizarin, Indigokarmin etc. durch kräftiges Aufstreichen auf einer Glasplatte doppelbrechend machen kann (siehe Groth, Physik. Krystall. 2. Auflage, S. 153. 1885). — Die Erscheinung, dass man in farblosen Krystallen durch isomorphe Mischung mit nicht-dichroïtischen gefärbten Substanzen einen künstlichen Dichroïsmus hervorrufen kann, glaube ich an den grünen Mischkrystallen von K_2WO_4 mit K_2MnO_4 nachgewiesen zu haben (diese Zeitschr. **8**, 64), ebenso wie bei den Perchloraten des Lithiums und Silbers, wenn sie isomorph mit den roten Permanganaten dieser Metalle gemischt sind (diese Zeitschr. **8**, 19, 20). Rosenbusch führt in seiner Mikroskopischen Physiographie der Mineralien (3. Aufl., 211) die von Boricky beobachtete Erscheinung an, dass farblose und nicht dichroïtische eisenreiche Silikate, wie Olivin, nach starkem Glühen braun und lebhaft pleochroïtisch werden. [2]) Diese Zeitschr. **8**, 543. 1891.

in alkoholischer Lösung mit Anilinfarbstoffen zusammen krystallisieren lassen, und konstatierte zahlreiche Fälle diluter Farbstoffaufnahme, welche meistens mit mehr oder weniger kräftigem Pleochroïsmus der Mischkrystalle zusammen ging.

Wie interessant diese Versuche auch sein mögen, so ist es immerhin die Frage: Ist diese Fähigkeit zur innigen Farbstoffaufnahme eine allgemein verbreitete unter den krystallisierbaren Körpern, oder sind es nur einige zwar sehr merkwürdige aber stets seltene Ausnahmen des Gesetzes, dass zur innigen Mischung chemische Analogie notwendig ist?

Besonders notwendig schien es mir zu erforschen, wie einige der vornehmsten anorganischen krystallinischen Körper sich organischen Farbstoffen gegenüber verhalten würden.

Ich habe angefangen die Versuche von Lehmann zu wiederholen und fand, dass unter den angeführten Körpern die Phtalsäure [1]) bei weitem die schönsten und kräftigsten Mischungserscheinungen liefert. Löst man die Säure in einer Mischung von Wasser und Alkohol und fügt man z. B. Hoffmanns Violett hinzu, so krystallisieren prachtvoll dunkelviolette Mischkrystalle aus, welche einen kräftigen Dichroïsmus von dunkelviolett bis blassrosenrot zeigen. Dass die Mischung eine vollkommen innige ist, beweisen die unmerkbaren Übergänge von farblos in blassviolett bis dunkelviolett. — Ebenso giebt Vesuvin rotbraune, Safranin dunkelrosenrote, Chrysoïdin dunkelorangefarbige Mischkrystalle mit Phtalsäure, welche alle starken Dichroïsmus (farbig bis farblos) zeigen.

Sehr merkwürdig ist auch die von Lehmann beobachtete Erscheinung, dass verschiedene andere Anilinfarbstoffe, wie Indulin, Malachitgrün, Tropäolin, Alizarin etc., welche sonst sehr gut imstande sind, andere farblose organische, krystallinische Substanzen (wie Para- und Metaoxybenzoësäure, Bernsteinsäure, Protokatechusäure) zu färben, bei der Phtalsäure vollkommen wirkungslos sind, so dass die krystallinischen Körper durchaus nicht jeden Farbstoff aufnehmen, jedoch deutlich eine bestimmte Wahl haben.

Ich gehe jetzt über zu den Mischungsversuchen von farblosen anorganischen Salzen mit organischen (meistens Anilin-)Farbstoffen.

Ich gebe hier die Ergebnisse meiner Forschungen, wobei ich, wie es immer meine Gewohnheit ist, sowohl die positiven als die negativen Resultate erwähne, damit man deutlich sehen kann, was Regel und was Ausnahme ist.

[1]) Das Hydrat, nicht das Anhydrid. Wendet man, wie Lehmann, letzteres an, so muss man zu der alkoholischen Lösung Wasser zusetzen.

Ich bediente mich folgender Farbstoffe:

a. Rote.
1. Eosin,
2. Erythrosin,
3. Fuchsin,
4. Korallin,
5. Alizarin,
6. Safranin.

b. Blaue.
7. Wasserblau,
8. Gentianablau,
9. Phenylblau,
10. Marineblau.

c. Violette.
11. Methylviolett,
12. Hoffmanns Violett,
13. Gentianaviolett.

d. Grüne.
14. Malachitgrün,
15. Methylgrün.

e. Gelbe und Orange.
16. Martiusgelb,
17. Chrysoïdin,
18. Methylorange,
19. Tropäolin.

f. Braune.
20. Bismarckbraun,
21. Modebraun,
22. Vesuvin.

g. Schwarze.
23. Nigrosin,
24. Indulin.

Ausserdem noch
25. Lackmus
und 26. Kampecheholzextrakt.

Es sind die obengenannten Farbstoffe grösstenteils gut wasserlöslich. In den konzentrierten wässerigen Lösungen der Salze erwiesen einige derselben sich jedoch als unlöslich. Nur ein geringer Teil (z. B.

Wasserblau, Eosin, Nigrosin etc.) war fast immer gut löslich. Im allgemeinen kann man sagen, dass je löslicher das Salz war, um so schlechter in der konzentrierten Lösung sich der Farbstoff löste, obwohl sich auch hier ganz unerwartete Ausnahmen zeigten. Erwärmung wirkt fast immer günstig, indem hierdurch der Farbstoff reichlicher gelöst wird.

Wenn die Farbstoffe sich nicht in der konzentrierten Salzlösung lösten, wurde hier etwas Alkohol zugesetzt, wodurch die Lösung der meisten Farbstoffe gelang. Oft zeigte sich hierbei die unangenehme Erscheinung, dass sich der Farbstoff des Alkohols bemächtigte und als ölige dunkelgefärbte Tropfen in der farblosen Lösung schwamm: in diesem Falle war der Mischversuch natürlich nicht entscheidend. — Bei einigen Salzlösungen, z. B. der der Sulfate, war die Alkoholzufügung beschwerlich, weil direkt das Salz präzipitierte. So viel wie möglich wurde jedoch der Alkoholzusatz vermieden und nur mit rein wässerigen Lösungen gearbeitet.

Es möge hier noch aufmerksam gemacht werden auf die Thatsache, dass die farbige Lösung sich oft unter den Krystallen ansammelt und diese hierdurch gefärbt erscheinen. Man kann sich vor dieser Täuschung leicht hüten, indem man etwas von der farblosen konzentrierten Lösung zu den Krystallen strömen lässt: diese nimmt die gefärbte Lösung mit und die Krystalle erscheinen ungefärbt. — Dass einschlussreiche Krystalle, wie z. B. $NaCl$, KCl und besonders KJO_3, oft intensiv gefärbt aussehen, ist selbstverständlich. Man hat hier nämlich nur auf die kompakten einschlussfreien Stellen (besonders an der Peripherie), die meistens vollkommen farblos aussehen, zu achten[1]). Auf die merkwürdige Erscheinung, dass oft dendritische Formen (z. B. die oft auftretenden farrenkrautähnlichen Skelette) eine Färbung zeigen, indem sie dunkelgefärbt aus die Färbstofflösung anschiessen. Dies ist jedoch meistens nur eine Scheinfärbung, denn wo das Salz in einigermassen dickere Partien sich abscheidet, ist es farblos. — Oft ist die Färbung der Krystalle sehr schwach, so dass man dann im Zweifel ist, ob sie existiert. Das überzeugendste ist hier natürlich immer der Pleochroïsmus. Dies ist der Beweis, dass die innige feste Mischung stattgefunden hat. — Leider tritt sie nicht nur nicht bei regulären Krystallen, sondern sogar oft bei gefärbten doppelbrechenden Krystallen nicht auf, wovon schon Lehmann mehrere Beispiele giebt, z. B. Bernsteinsäure mit Erythrosin, Marineblau, Methylviolett etc. (l. c. 546), Zimtsäure mit Karthaminsäure (l. c. 550).

[1]) Es ist dies zugleich auch die Erklärung, weshalb diese Mischversuche nur mikroskopisch angestellt werden können.

Sehr interessant sind auch die Formänderungen, die hierbei auftreten. Lehmann fand eine deutliche Neigung zu trichitischer Bildung bei diluter Farbstoffaufnahme; der Krystall scheint sich gleichsam in ein Bündel mehr oder weniger divergierender Haare und Fasern aufzulösen. Auch ich nahm oft Habitusänderung wahr, die bald mit bald ohne Farbstoffaufnahme erfolgte. Ich muss jedoch darauf verzichten, die zahlreichen hierauf bezüglichen Details zu beschreiben oder abzubilden, weil meine jetzige Arbeit nur die Untersuchung der diluten Farbstoffaufnahme zum Zweck hat.

Weiter kommt es bisweilen vor, dass gefärbte Verbindungen entstehen, wahrscheinlich Verbindungen von Salz und Farbstoff, ähnlich den sogen. „Lacken"; auch hiermit habe ich mich weiter nicht beschäftigt, weil sie niemals zu Verwechslung mit der echten diluten Färbung Veranlassung geben.

Es wurden zu den Mischungsversuchen folgende sehr bekannte Salze genommen; vorzugsweise Alkali- und Erdalkalisalze:

Chlorammonium $(NH_4)Cl$. Die konzentrierte Lösung (sowohl die rein wässerige, als die mit Alkohol versetzte) gab mit keinem Farbstoff gefärbte Krystalle: immer krystallisierten nur die farblosen Skelette wie aus der rein wässerigen Lösung aus.

Dieses Resultat ist recht merkwürdig; ich hatte hier wenigstens mit Hinsicht auf das sonderbare Verhalten des Salmiaks gegenüber Metallchloriden eine Fähigkeit zur Farbstoffaufnahme erwartet.

Ja sogar die Formbeeinflussung (die Bildung von Würfeln), welche, wie ich früher zeigte [1]), bei Salmiak so ausserordentlich leicht ist, trat hier nicht auf.

Auch wurde noch versucht, ob der Salmiak, wenn er durch Gegenwart anderer Substanzen, wie Harnstoff, Fe_2Cl_6, $NiCl_2$, $CoCl_2$ etc. gezwungen ist, in Würfeln aufzutreten, er in diesem Zustande Neigung besitzt, organische Farbstoffe aufzunehmen. Es ist mir jedoch dies in keinem einzigen Falle gelungen.

Chlorkalium, KCl, krystallisiert aus den Lösungen aller Farbstoffe immer in farblosen Würfeln (obwohl fast immer sehr einschlussreich) aus.

Chlornatrium, $NaCl$, krystallisiert ebenfalls immer farblos aus.

Chlorbaryum, $BaCl_2 + 2Aq$, giebt aus jeder mit Farbstoff versehenen Lösung immer farblose Tafeln. Nur mit einem Farbstoff, dem Wasserblau, bekam ich deutlich himmelblau gefärbte Blättchen. Obwohl

[1]) Diese Zeitschr. 9, 313—317.

sie nicht dichroïtisch waren, glaube ich hier doch echte Färbung annehmen zu müssen.

Chlormagnesium, $MgCl_2 + 6Aq$, giebt immer farblose Krystalle.

Chlorzink, $ZnCl_2 + Aq$, löst ebenso wie das vorige Salz wegen der starken Löslichkeit in Wasser nur wenig Farbstoffe gut auf, krystallisiert jedoch immer farblos aus.

Bromnatrium, $NaBr$. Das $NaBr$, welches bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur wasserhaltig in monoklinen Tafeln als $NaBr + 2Aq$ auskrystallisiert, über 30° jedoch wasserfrei in Würfeln, war in diesen beiden Formen in allen farbstoffhaltigen Lösungen stets farblos.

Bromkalium, KBr, krystallisiert immer als farblose Würfel; die Dendriten zeigten jedoch oft Scheinfärbung.

Bromammonium, $(NH_4)Br$, bildet immer farblose Dendriten; nur zeigen die zarteren Gebilde in einigen Farbstoffen oft die vorhin erwähnte Scheinfärbung.

Jodkalium, KJ, krystallisiert in farblosen Würfeln aus. Bisweilen tritt in den Dendriten Scheinfärbung auf.

Jodnatrium, $NaJ + 2Aq$. Die farblosen monoklinen Tafeln zeigen niemals Farbstoffaufnahme.

Kaliumnitrat, KNO_3. Obwohl die Krystalle dieses Salzes bekanntlich reich an Einschlüssen sind[1]), wird dennoch kein einziger Farbstoff dilut aufgenommen, mit Ausnahme von Nigrosin, aus dessen Lösung das Kalisalpeter in deutlich violetten Säulen sich abscheidet, welche bei Drehung über den unteren Nicol zwar deutliche Absorption (Wechsel von Blassviolett in Dunkelviolett) zeigen, jedoch keine eigentliche Farbeänderung (Pleochroïsmus).

Natriumnitrat, $NaNO_3$. Der Natronsalpeter nimmt keinen einzigen Farbstoff auf. Immer krystallisieren die Rhomboëder farblos aus.

Ammoniumnitrat, $(NH_4)NO_3$, krystallisiert ebenfalls fast immer farblos aus. Nur mit Indulin und Nigrosin bekam ich deutlich gefärbte und dichroïtische Säulen.

Baryumnitrat, BaN_2O_6. Dies Salz, welches nur wasserfrei in Oktaëdern krystallisiert, mischt sich nicht mit Farbstoff.

Strontiumnitrat, SrN_2O_6. Das Hydrat mit $4Aq$ mischt sich nach den Versuchen von Sénarmont und Rosenbusch leicht mit allerlei Farbstoffen (sowohl Farbholzextrakte als Anilinfarbstoffe). Dem wasserfreien

---

[1]) Ich konnte an den dünnen Krystallen unter dem Mikroskop den von Sénarmont angegebenen Dichroïsmus, welcher von Einschlüssen herrühren soll, nicht beobachten.

Salz fehlt, wie schon erwähnt, diese Eigenschaft jedoch vollständig. Die bei gewöhnlicher Temperatur entstehenden Oktaëder krystallisieren (ebenso wie die des BaN_2O_6) immer farblos aus den mit den verschiedenen Farbstoffen gemischten Lösungen, was zugleich ein deutlicher Beweis ist, dass die innige Farbstoffaufnahme wenig mit der chemischen Natur des Salzes zu thun hat, sondern nur von der inneren Struktur der Krystalle abzuhängen scheint.

Bleinitrat, PbN_2O_6, bildet immer vollkommen farblose Oktaëder.

Kaliumchlorat, $KClO_3$, krystallisiert immer in farblosen Blättchen aus.

Natriumchlorat, $NaClO_3$, ebenfalls immer in farblosen Würfeln.

Kaliumbromat, $KBrO_3$, bildet immer farblose Krystalle.

Kaliumjodat, KJO_3, bildet stets einschlussreiche doppelbrechende Krystalle, welche Würfeln ähnlich sind. Sie sind oft intensiv gefärbt von den Farbstoffen wegen der zahlreichen Einschlüsse. Sie sind, wie ich früher angab, nichtdichroïtisch.

Kaliumsulfat K_2SO_4. Dieses Salz zeigt ein sehr merkwürdiges Verhalten organischen Farbstoffen gegenüber. Mit zahlreichen Farbstoffen zeigt es deutlich Neigung zur Bildung nadelförmiger und faseriger Gebilde, die viel deutlicher gefärbt sind als die Lösung selbst. Sie sind in ihrem Habitus abweichend von den kompakten K_2SO_4-Krystallen. Wenn diese letzten entstehen, sind sie immer ungefärbt. Eine echte Farbstoffaufnahme, wie z. B. bei Phtalsäure, tritt hier also nicht auf. Es kommt jedoch dieselbe eigentümliche Neigung zur Bildung faseriger und trichitischer Gebilde vor, welche Lehmann mehrmals beobachtete (u. a. bei Bernsteinsäure mit Nigrosin l. c. 546, bei Metaoxybenzoësäure mit Karthaminsäure l. c. 549 etc.). Längere Zeit war ich im Zweifel, ob man es bei diesen dunkelgefärbten Nadeln mit inniger Farbstoffaufnahme zu thun hat, indem die meisten keinen oder höchstens undeutlichen Dichroïsmus zeigen, wie z. B. bei Nigrosin, Indulin, Marineblau, Phenylblau, Wasserblau, Eosin. Bei einigen andern Farbstoffen jedoch, besonders schön bei Bismarckbraun und Modebraun, traten sehr stark dichroïtische Fasern auf, welche ihre Farbe wechselten von rotbraun bis farblos (resp. blassgelbbraun). Hier war auch deutlich kontinuierlicher Übergang von braunen in farblosen Fasern zu sehen, so dass man hier wohl innige Farbstoffaufnahme annehmen muss. Die Fasern zeigen auch dieselben blassen Polarisationsfarben zwischen gekreuzten Nicols wie das reine Salz, so dass sie unzweifelhaft aus K_2SO_4 bestehen. Um ausserdem sicher zu sein, dass die dichroïtischen Fasern nicht dem Farbstoff selbst zuzuschreiben sind, wurden die beiden braunen Farbstoffe in

destilliertem Wasser gelöst und die Lösung verdunstet: es entstanden hier durchaus nicht die dichroïtischen Fasern. Letztere bestehen also sicher aus K_2SO_4. — Das merkwürdigste ist jedoch, dass neben den gefärbten Fasern manchmal grosse kompakte und normal gebildete K_2SO_4-Krystalle entstehen, die vollkommen farblos sind und natürlich auch keine Spur von Dichroïsmus zeigen. Bei mehreren Farbstoffen entstehen nur diese grösseren farblosen Krystalle und keine Fasern, wie z. B. bei Chrysoïdin, Safranin, Erythrosin, Gentianaviolett, Vesuvin, Korallin, Martiusgelb, Tropäolin, Methylgrün. — Bei Lackmus ist die Färbung sehr täuschend. Die eigentlichen farbigen Fasern entstehen hier nicht, wohl bilden sich sechsseitige Blättchen, welche dachziegelartig aufeinander gehäuft sind und bisweilen deutlich blau gefärbt sind. Weil daneben jedoch vollkommen farblose entstehen, glaube ich nicht, dass man hier mit echter Farbstoffaufnahme zu thun hat. — Kampecheholzextrakt wird nicht aufgenommen.

Ammoniumsulfat, $(NH_4)_2SO_4$, krystallisiert immer farblos aus.

Natriumsulfat, $Na_2SO_4 + 10\,Aq$, krystallisiert immer vollkommen farblos aus. Auch das wasserfreie Salz konnte ich niemals gefärbt bekommen.

Magnesiumsulfat, $MgSO_4 + 7\,Aq$, bildet immer vollkommen farblose Säulen.

Zinksulfat, $ZnSO_4 + 7\,Aq$, krystallisiert immer ungefärbt aus.

Kalialaun, $K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24\,Aq$, krystallisiert immer in farblosen Oktaëdern.

Ammonium-Magnesiumsulfat, $(NH_4)_2SO_4 + MgSO_4 + 6\,Aq$, krystallisiert farblos aus.

Natriumhyposulfit, $Na_2S_2O_3 + 5\,Aq$, krystallisiert immer farblos aus.

Kaliumdihydrophosphat, KH_2PO_4, färbt sich nicht.

Ammoniumdihydrophosphat, $(NH_4)H_2PO_4$, ebenfalls nicht.

Natriumphosphat, $Na_2HPO_4 + 12\,Aq$, auch nicht.

Borax, $Na_2B_4O_7 + 10\,Aq$, krystallisiert vollkommen farblos aus.

Aus den hier oben beschriebenen Versuchen ergiebt sich deutlich, wie unter den gewöhnlich vorkommenden anorganischen Salzen das Reinauskrystallisieren Regel, das Sichmischen Ausnahme ist. Nur das Sénarmontsche Beispiel des Strontiumnitrats und die paar von mir gefundenen (Kaliumsulfat mit Bismarckbraun, Kaliumnitrat mit Nigrosin, Ammoniumnitrat mit Indulin, Chlorbaryum mit Wasserblau) zeigen sich

als ganz isoliert stehende Ausnahmen[1]). — Manchmal wird zwar die eigentümliche Bildung gefärbter Dendriten und Trichiten (welche jedoch selten echte und meistens Scheinfärbung ist) beobachtet. Kompakte und normal gebildete Krystalle, welche die Färbung auf ähnliche Weise zeigten, wie die isomorphe Färbung (z. B. von K_2MnO_4 grün gefärbte K_2SO_4-Krystalle oder von $KMnO_4$ rotgefärbte $KClO_4$-Krystalle), habe ich fast niemals beobachten können.

Ausserdem zeigen die Versuche, dass nicht, wie de Sénarmont vermutete, krystallwasserreiche Salze die Eigenschaft der Farbstoffaufnahme besonders stark zeigen: Glaubersalz, Alaun, Natriumhyposulfit, Natriumphosphat krystallisieren alle farblos aus, während die paar Beispiele von Färbungen gerade gern bei wasserfreien Salzen (K_2SO_4, KNO_3, NH_4NO_3) vorkommen.

Eine von mir ursprünglich gehegte Vermutung, dass kompliziertere Salze (also z. B. Doppelsalze) wegen ihrer grossen Moleküle leichter Gelegenheit zur Farbstoffaufnahme in den intramolekularen Räumen bieten würden, erwies sich ebenfalls als nichtbegründet.

Das Endresultat dieser Versuche ist also: Die innige Aufnahme organischer Farbstoffe in anorganischen krystallinischen Körper bleibt stets eine sehr seltene Ausnahme. Es hat dies de Sénarmont früher für Farbholzextrakte, und habe ich jetzt für Anilinfarbstoffe nachgewiesen. Ob später zufälligerweise noch ein paar Beispiele einer derartigen Färbung entdeckt werden, kann niemals die Thatsache, dass das Nichtmischen Regel ist, umstossen[2]).

---

[1]) Ich will hierzu noch bemerken, dass man selbstredend bei den beschriebenen mikroskopischen Versuchen nur an stark gefärbten Salzen die Färbung als solche erkennt. Äusserst schwache Nüancen, z. B. zart rosa, kann man kaum bei den kleinen Krystallen, wie diese unter dem Mikroskop entstehen, erkennen. Dennoch können diese in grösseren Krystallen oft deutlich gefärbt erscheinen, ebenso wie z. B. die intensiv gefärbten Mineralien (Rauchquarz, grüner Flussspat etc.), unter dem Mikroskop in dünnen Schliffen oder Splittern beobachtet, fast vollständig farblos erscheinen. — Bei den intensiv färbenden Anilinfarbstoffen muss jedenfalls, wenn solche äusserst blasse Färbung auftritt, die Mischung nur so spurenhaft vorkommen, dass sie kaum mehr als Beweis der Erscheinung angeführt werden kann.

Auf ein recht interessantes, gerade hierher gehörendes Problem mag nebenbei aufmerksam gemacht werden: Wie verhält sich gefärbtes Eis?, krystallisiert das mit einem wasserlöslichen Farbstoff gefärbte Wasser bei Abkühlung unter 0° immer als wasserklares Eis nebst freien Farbstoffteilchen aus oder vermag es sich in einigen Fällen dilut zu färben?

[2]) Man braucht z. B. nur das äusserst seltene Mischen von organischen Farbstoffen mit anorganischen Salzen zu vergleichen mit dem konstanten Auftreten der

Bis jetzt haben wir noch immer festzuhalten an dem alten Mitscherlichschen Grundsatz des Isomorphismus: Zur innigen Mischung zweier krystallinischen Substanzen ist chemische Analogie notwendig. Dies bleibt der nützlichste und praktischste Teil des Isomorphismus, welcher uns auch in der Zukunft noch zahlreiche Male helfen wird, wenn wir aus dem Chaos der Formenanalogien (welche ebenso gut durch Morphotropie und durch Zufall verursacht sein können) nicht klug werden können.

Die Zahl der abnormalen Mischungen, wie interessant letztere auch sein mögen, wird immerhin, der grossen Zahl der „normalen" Mischungen gegenüber, eine geringe bleiben. Sie sind bis jetzt noch leicht zu übersehen: der Salmiak mit den schweren Metallchloriden, die noch so rätselhaften Mineralfärbungen durch Kohlenwasserstoffe und die Aufnahme organischer Farbstoffe durch einige organische (Bernsteinsäure, Phtalsäure etc.) und einige anorganische Körper (Strontiumnitrat, Kaliumsulfat etc.). Sehr wahrscheinlich wird ihre Zahl durch neue Untersuchungen, besonders weil hierauf die Aufmerksamkeit jetzt gelenkt ist, vermehrt werden [1]); sie wird nach meiner Meinung immer verhältnismässig klein bleiben gegenüber der übergrossen Zahl der normalen Mischungen.

---

isomorphen Färbung mittels des grünen K_2MnO_4 und des roten K_2FeO_4 (wie ich dies früher beschrieben habe), um den grossen Unterschied sofort einzusehen.

[1]) Ich selbst glaube zwei neue Beispiele abnormaler Mischungen anführen zu können. Das erste ist die sehr auffallende Mischfähigkeit des Ammoniumsulfats mit Kupfersulfat. Ich wurde hierauf aufmerksam gemacht von Herrn Dr. Lobry de Bruyn in Amsterdam, welcher bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die Angreifbarkeit des metallischen Kupfers von verschiedenen Salzlösungen auch eine konzentrierte $(NH_4)_2SO_4$-Lösung längere Zeit bei Luftzutritt auf dieses Metall wirken liess. Es hatten sich hierbei schöne smaragdgrüne Krystalle gebildet, welche in Form den reinen rhombischen $(NH_4)_2SO_4$ ähnlich sahen und abweichend waren von dem monoklinen Doppelsalz $(NH_4)_2SO_4 + CuSO_4 + 6Aq$. Sie waren deutlich blasser gefärbt und enthielten nach den Analysen des Herrn Lobry de Bruyn nur bis 5% Cu (genau 4·95%), während das Doppelsalz 16% enthält. Obwohl die blaugrünen Krystalle bei der ziemlich beträchtlichen Grösse (ca. $^1/_2$ cm) intensiv gefärbt waren, war dennoch die Färbung in dünnen Schliffen oder Scherben eine schwache. Um zu untersuchen, ob die blaue Farbe der innigen Mischung oder vielleicht den Einschlüssen des Doppelsalzes zuzuschreiben wäre, habe ich dünngeschliffene Partien der Krystalle zwischen gekreuzten Nicols untersucht. Leider waren sie nicht oder nicht merkbar dichroïtisch, so dass dieses ausgezeichnete Mittel zur Beurteilung der innigen Mischung uns hier im Stich lässt. Sie polarisierten vollständig einheitlich, nirgends konnte man abweichende Einschlüsse von Doppelsalz (oder von Mutterlauge) unterscheiden, so dass, obwohl bei solchen blassen Farben die Konstatierung der diluten Färbung im allgemeinen misslich bleibt und nur, wie ich früher (diese Zeitschr. **8**, 13; **9**, 397) hervorhob, bei inten-

Nachdem beide Arten von innigen krystallinischen Mischungen, die

siver Färbung vollkommen sicher ist, ich doch in diesem speziellen Falle glaube, es mit einem neuen Fall abnormaler Mischung zu thun zu haben. Von Isomorphismus ist hier natürlich keine Rede, weil wegen der blauen Färbung des Krystalls eine Mischung des $(NH_4)_2SO_4$ mit dem farblosen wasserfreien $CuSO_4$ (was ausserdem schon von vornherein ausgeschlossen ist, weil dieses niemals aus einer wässerigen Lösung sich bilden kann) ausgeschlossen ist und man deshalb ein wasserhaltiges Kuprisulfat in dem wasserfreien Ammoniumsulfat annehmen muss. Ob dies identisch ist mit dem Kupfervitriol, $CuSO_4 + 5Aq$, ist unsicher und muss durch Versuche ausgemacht werden. — Ich habe früher (diese Zeitschr. **9**, 393) $(NH_4)_2SO_4$ mit $CuSO_4$ in heisser Lösung krystallisieren lassen, bekam jedoch nur farblose Krystalle. Eine Wiederholung des Versuches in grossem Massstabe (1 Liter $(NH_4)_2SO_4$-Lösung mit nur wenig $CuSO_4$-Lösung) bei gewöhnlicher Temperatur gab mir blassblaugrüne Ammoniumsulfatkrystalle in allerlei Nüancen. Ich wiederholte denselben Versuch mit Ferrisulfat und Nickelsulfat und bekam hierbei jedoch keine deutlich gefärbten Krystalle von Ammoniumsulfat. Kaliumsulfat, mit etwas $CuSO_4$ krystallisiert, liefert neben dem blauen Doppelsalz $K_2Cu(SO_4)_2 + 6Aq$ vollkommen farblose K_2SO_4-Krystalle, so dass auch hier wiederum bewiesen wird, dass die Erscheinung nichts mit Isomorphie zu thun hat. Weil Chlorammonium und Ammoniumsulfat die abnormalen Mischungen mit Schwermetallsalzen zeigten, stieg mir der Gedanke auf, ob dies vielleicht im allgemeinen eine Eigenschaft von Ammoniumsalzen sein würde. Ich habe deshalb noch einmal im grossen Massstabe (mit ca. $^1/_2$ Liter konzentrierter Lösung) Ammoniumnitrat mit den Nitraten des *Cu*, *Ni*, *Fe* krystallisieren lassen, bekam jedoch nur farblose NH_4NO_3-Krystalle.

Ein zweites Beispiel einer abnormalen Mischung traf ich vor kurzem in der Braunfärbung des farblosen Phosphors durch das Licht an. Eine zwischen Objekt- und Deckglas geschmolzene dünne Schicht des farblosen regulären Phosphors wird dem Sonnenlichte ausgesetzt, bald gelb und nach einem Tage gelbbraun bis dunkelmahagonibraun, ohne dass Trübung eintritt. Erst viel später nach ca. vier Wochen andauernder Beleuchtung findet Trübung statt, indem sich die körnige hellrote Phosphormodifikation abscheidet, welche jedoch nicht identisch ist mit dem nur bei hoher Temperatur entstehenden braunschwarzen oder chokoladenfarbigen *P* (welches im täglichen Leben mit dem unrichtigen Namen „amorpher" oder „roter Phosphor" bezeichnet wird). Wie ich jüngst (Ztschr. f. anorg. Chem, **5**, 212—231) nachwies, sind alle Phosphormodifikationen krystallinisch: der chokoladenfarbige ist doppelbrechend und wahrscheinlich hexagonal, der hellscharlachrote isotrop und vermutlich regulär, der farblose bekanntlich regulär. In dem durch das Licht braun gefärbten, vollkommen klaren und durchsichtigen Phosphor haben wir also eine innige Mischung zweier krystallinischer *P*-Modifikationen, welche jedoch chemisch abweichend sind, indem der rote als stabilere Modifikation grössere Moleküle haben wird als der gelbe. Man sollte also (analog der Trübung des klaren monoklinen Schwefels bei Umänderung in den rhombischen *S*) eigentlich sofort Trübung erwartet haben. Jetzt tritt diese bei *P* erst auf, wenn der Gehalt an rotem *P* durch sehr lang fortgesetzte Beleuchtung ein sehr grosser geworden ist. Auch beim schwachen Erwärmen des Phosphors treten die beiden Prozesse (Braunfärbung mit Behaltung der Durchsichtigkeit und erst später Trübung) auf. Für weitere Einzelheiten verweise ich auf die citierte Arbeit.

normale und die abnormale, streng getrennt sind, ist es für den Geist ein dringendes Bedürfnis beide — wenigstens einigermassen — zu erklären, was jedoch, weil wir über die Konstitution der festen Körper fast vollständig im Dunkeln herumtappen, immer nur bei Vermutungen bleiben kann.

Vielleicht liesse sich folgendes anführen.

Bei isomorphen Mischungen hat man es höchstwahrscheinlich mit Ersatz von Krystallmolekülen[1]) zu thun. Die fast vollkommene Gleichheit von Krystallwinkeln und Molekularvolum zweier isomorpher Körper macht diese Annahme sehr wahrscheinlich. Wäre man z. B. imstande einen blassgrünen Mischkrystall von Zink- und Nickelvitriol mit so starker Vergrösserung zu beobachten, dass die einzelnen Krystallmoleküle sichtbar würden, so würde man einzelne dunkelgrüne Krystallmoleküle von reinem Nickelvitriol zwischen denen vom farblosen Zinkvitriol liegen sehen. Es passt so ein grünes Kryställchen ganz genau zwischen den farblosen. Man würde dagegen keine blassgrüne Krystallmoleküle sehen, d. h. solche, worin die Mischung der beiden Sulfate schon bei den chemischen Molekülen stattgefunden hat.

Es ist eben die Analogie von Form und Volum zweier isomorphen Körper, die uns zu dieser Annahme zwingt. Konnte nämlich die Mischung schon zwischen den chemischen Molekülen stattfinden, denen man eine Kugelform oder eine andere Form, aber jedenfalls keine von ebenen Flächen umgrenzte Form zuschreiben kann, so würde man eine viel grössere Toleranz in Betreff auf Form und Volum zwischen zwei isomorphen Körpern antreffen, als nach Erfahrung der Fall ist.

Erst bei dieser Ansicht ist es deutlich, dass ein krystallinischer Körper keine fremden Körper verträgt zwischen seinen elementaren Teilen. Wenn kein isomorpher Körper anwesend ist in der Lösung, dessen Teile gerade genau passen zwischen den Krystallmolekülen, muss es immer

[1]) Mit dem Namen „Krystallmoleküle“ sind die kleinsten existierbaren Krystallindividuen gemeint. Man muss sie facettiert denken, z. B. bei Steinsalz als kleine Würfel, bei Kalkspat als kleine Rhomboëder. Sie bestehen aus Kombinationen von chemischen oder Gasmolekülen. Ausser diesen beiden Arten von Molekülen, welche auch Groth in seiner Molekularbeschaffenheit der Krystalle, Festrede, München 1888, annimmt, kann man nach meiner Ansicht bei der Betrachtung über die Molekularstruktur der Krystalle nicht umhin, noch eine dritte Art anzunehmen, welche man „feste“ oder „amorphe Moleküle“ nennen könnte und woraus z. B. die amorphen Körper bestehen. Sie haben keine facettierte Formen und bestehen nur aus Gasmolekülen. Erst indem sich die „festen Moleküle“ gruppieren zu grösseren polygonalen Aggregaten, z. B. von deutlicher Würfel- oder Rhomboëderform, entstehen die Krystallmoleküle.

rein auskrystallisieren. Es ist kein Platz in seinem Innern für andere Substanzen.

In dieser Hinsicht besteht eben ein fundamentaler Unterschied zwischen krystallinischen und amorphen Mischungen. Während bei letzteren eine sehr grosse Toleranz in Bezug auf die sich mischenden Substanzen, die fast der zweier Flüssigkeiten ähnlich ist, vorkommt, ist dies eben bei zwei sich mischenden krystallinischen Körpern nicht der Fall[1]).

Ganz isoliert von den zwei grossen Gruppen der amorphen Mischungen und der krystallinischen Mischungen steht die sehr kleine Gruppe der Mischungsanomalien. An Ersatz von Krystallmolekeln wie bei isomorphen Mischungen ist hier nicht zu denken: es ist unmöglich, dass Kohlenwasserstoffe oder Farbholzextrakte genau die Würfelform der Steinsalz- oder Flussspat-Krystallmoleküle annehmen. Wir müssen hier Zwischenräume (entweder zwischen den chemischen oder, was wahr-

---

[1]) Ich brauche nur hinzuweisen auf die innige Mischbarkeit von allerlei Glasflüssen (saure und basische Gläser, Glasflüsse von den abweichendsten Metallen wie Blei- und Kobaltglas, Ferri- und Ferroglas etc.), während dies bei krystallisierten Silikaten unmöglich wäre; weiter auf die innige Mischbarkeit (mittels Schmelzen) des amorphen gelben Arsentrisulfids As_2S_3 und des amorphen roten Arsendisulfids As_2S_2 in allen Verhältnissen, während beide in krystallisiertem Zustande immer chemisch rein als rhombisches Auripigment und monokliner Realgar auskrystallisieren und sich also durchaus nicht mischen. Man kann also, wie gesagt, sehr gut Flüssigkeiten und amorphe Stoffe, was ihr grosses Mischungsvermögen und die grosse Toleranz in Bezug auf die chemische Zusammensetzung betrifft, vergleichen, krystallisierende Körper jedoch sind von beiden völlig abweichend, indem sie äusserst wählerisch sind bei der Aufnahme fremder Körper. Ich halte es demnach für dringend nötig, bei dem in jüngster Zeit viel gebrauchten Ausdruck „feste Lösungen", die amorphe Lösungen, welche Flüssigkeitsmischungen so ähnlich sehen, streng von den vollkommen hiervon abweichenden „krystallinischen Lösungen" zu trennen, was bis jetzt nach meiner Ansicht nicht immer genug im Auge behalten wird. — Nebenher will ich noch bemerken, dass „amorph" und „krystallinisch" überhaupt streng zu trennen sind, sowohl was die beiden Begriffe als was ihre Eigenschaften betrifft. Übergänge zwischen beiden bestehen nicht. Ich kann deshalb gegen Ansichten, wie sie z. B. Herr Nernst in seiner Theoretischen Chemie 1893, Seite 65, verkündigt, dass amorphe Körper eigentlich aus krystallinischen Teilen zusammengesetzt seien und dass die Krystallstruktur deshalb als charakteristisch für den festen Aggregatzustand zu betrachten sei, nicht genug Widerspruch erheben, weil sie vollkommen in Streit sind mit der Wirklichkeit. Die Ansicht, dass amorphe Körper Krystalle oder Krystallfragmente enthalten, wie früher mehrmals behauptet worden ist (z. B. von Leydolt auf Grund von unrichtig interpretierten Ätzversuchen), ist bekanntlich schon längst widerlegt (siehe u. a. Lehmann, Molekularphysik 1, 780).

scheinlicher, zwischen den Krystallmolekülen des Wirtes [1]) denken, eben weil nicht, wie bei isomorphen Mischungen bestimmte chemische Substanzen, sondern die unter sich abweichendsten Stoffe aufgenommen werden können.

Was die Weise betrifft, wie man sich derartige Einschlüsse denken kann, so hat hierbei die Fantasie ziemlich freien Spielraum. Man kann sich die Farbstoffmoleküle in den schmalen Zwischenräumen der Krystallmoleküle des Wirtes angehäuft denken oder (was vielleicht wahrscheinlicher ist) man denkt sich, dass die Krystallmoleküle dieselben Unterbrechungen der kontinuierlichen Raumerfüllung zeigen (z. B. indem an den würfelförmigen Krystallmolekülen des Steinsalzes die Ecken durch kleine Oktaëderflächen abgestumpft sind, oder indem überhaupt kein vollständiger Anschluss zwischen den Krystallmolekülen möglich ist), so dass Hohlräume im Krystallgebäude offen bleiben, welche sich mit allerlei fremden Stoffen füllen können.

Für letztere Annahme spricht z. B., dass die chemischen Moleküle organischer Farbstoffe, nach ihren komplizierten Formeln zu urteilen, wohl zu gross sind, um in den Zwischenräumen der Krystallmoleküle, welche man sich doch wohl als schmale Ritzen denken muss, aufgenommen werden zu können; während in den obengenannten kleinen Hohlräumen, welche die Krystallmoleküle lassen, leicht feste Moleküle von allerlei krystallinischen und amorphen Stoffe aufgenommen werden können. Ist diese Anschauung richtig, so müssen selbstverständlich Körper wie Strontiumnitrat, Salmiak etc., welche so leicht allerlei unter sich vollkommen abweichende Körper aufnehmen (ich verglich sie früher mit einem Schwamm, der sich mit allerlei Flüssigkeiten vollsaugen kann), eine von den gewöhnlichen krystallinischen Substanzen ganz abweichende Struktur besitzen. Vielleicht, dass optische und krystallographische Studien gerade an diesen Körpern noch manche abweichende Eigentümlichkeit zeigen und damit zugleich auch mehr Licht in diese dunklen Gebiete bringen werden.

---

[1]) Der in der Petrographie gebräuchliche Ausdruck „Wirt und Gäste" für Krystalle und Einschlüsse möge auch hier erlaubt sein.

Über die Bestimmung des Gefrierpunktes von verdünnten Lösungen einiger Säuren, Alkalien, Salze und organischen Verbindungen.

Von

Harry C. Jones.

(Mit 4 Textfiguren.)

In meinen voraufgegangenen Mitteilungen[1]) ist Methode und Apparat beschrieben worden, die zur genauen Messung der Gefrierpunkts-Erniedrigung des Wassers, wie sie durch die Gegenwart kleiner Mengen bestimmter Salze hervorgerufen wird, Anwendung gefunden haben. Es wurden so bisher die folgenden Salze untersucht: Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium, Kaliumsulfat, Chlorbaryum, Magnesiumsulfat, Chlorkadmium, Bromkadmium, Jodkadmium, Kadmiumnitrat und Chlorzink.

Es wurde darauf hingewiesen, dass von diesen Salzen einige in zwei, andere in drei Ionen dissociieren. Diese Ionen besitzen eine entsprechend verschiedene Valenz. Vermag nun ein Salz in drei Ionen zu dissociieren, wie z. B. Kaliumsulfat, so ist es möglich, dass es zuvörderst in die zwei Ionen K und KSO_4 dissociiert, und dass sodann das letztere Ion bei gesteigerter Verdünnung seinerseits in K und SO_4 dissociiert. Die Gefrierpunktserniedrigungsmethode vermag indessen den Beweis für eine solche successive Spaltung nicht zu erbringen, da sie keine Auskunft über die Natur der anwesenden Ionen giebt, sondern lediglich über ihre Anzahl. Es ist gleichwohl, wo immer Salze zur Untersuchung kamen, deren Moleküle in drei Ionen dissociieren, die Dissociation so berechnet worden, als sei die Dissociation der Moleküle direkt in die drei Teile vor sich gegangen.

Wie gesagt ist aber durchaus nicht ausgeschlossen, dass das Studium der elektrischen Eigenschaften der Ionen lehrt, dass solche neutralen Moleküle zuerst in zwei und sodann, wenn die Verdünnung der Lösung dies zulässt, in drei Ionen dissociieren.

---

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 110 u. 529.

Sobald wir mehr über die Art und Weise, in der solche Moleküle bei gegebenen Konzentrationen in ihre Ionen dissociieren, wissen, können wir aus den hier erlangten Daten berechnen, wieviel Prozente Molekül in drei und wieviel Prozent in zwei Ionen dissociiert sind.

Die genaue Messung der Gefrierpunktserniedrigung ist von mir auf die folgenden anorganischen Substanzen ausgedehnt worden: Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure; Kalium-, Natrium- und Ammonium-Hydrat und Kalium- und Natrium-Karbonat.

Von organischen Substanzen sind in gleicher Weise geprüft worden: Rohrzucker (2 Proben), Dextrose, Harnstoff, Phenol, Äthyl- und Propylalkohol und Essig- und Bernsteinsäure. Die anorganischen Verbindungen, Säuren, Basen und Salze ergaben alle die im ganzen vorausgesehenen Resultate. Die organischen hingegen lieferten mehrere sehr überraschende und interessante Ergebnisse, wie die gegenwärtige Mitteilung ersehen lassen wird.

Die benutzte Arbeitsmethode war in der Hauptsache dieselbe, die in meiner früheren Mitteilung[1]) beschrieben worden ist. In gewissen Einzelheiten wurde gleichwohl nach Erfordernis der Natur der untersuchten Verbindungen von ihr abgewichen. Die Reinigung der Verbindungen und ihre Überführung in Normallösung wurde nach dem in jedem einzelnen Falle angemessensten Verfahren ausgeführt. Die Konzentration der Lösung durch Eisausscheidung wurde bei jeder Bestimmung wie folgt korrigiert: Es sei $s =$ der spezifischen Wärme der Flüssigkeit, $u =$ dem Überkühlungsbetrage in Celsiusgraden, $w =$ der Erstarrungswärme der Gewichtseinheit der Flüssigkeit. Dann wird der erstarrende Bruchteil T der Flüssigkeit $= \frac{su}{w}$ sein.

Bei allen bisher untersuchten Lösungen war Wasser das Lösungsmittel, demnach $s = 1$ und $w = 80$. Für jeden Grad Überkühlung schieden sich aus dem Liter Flüssigkeit 12·5 g Eis aus, und konzentrierte sich die Lösung in gleichem Masse. Der genaue Betrag der Überkühlung wurde für jede untersuchte Substanz bestimmt und für die verschiedenen Körper beträchtlich wechselnd gefunden.

Bei jeder Bestimmung wurde ein Liter Lösung verwandt, die Lösungen wurden nach der früher angegebenen Methode dargestellt.

Abänderung an dem benützten Apparate.

Die chemische Natur einzelner der untersuchten Verbindungen bedingte gewisse Abänderungen an dem früher von mir benutzten Apparate[2]).

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 529. [2]) Ibid. **11**, 531.

Statt eines mit Asphaltlack überzogenen Messingrührers wurde ein solcher aus Silber, der elektrolytisch vergoldet war, angewandt. Ein 4 cm langer Silberstab wurde dem silbernen Rührer aufgelötet und ebenfalls vergoldet. Über diesen wurde ein starkes Glasrohr geschoben und mit Siegellack befestigt. Dieses Rohrstück verband den Rührer unten mit dem Messinggriff oben, dem er gleichfalls aufgeschoben und mit Siegellack aufgekittet war. Wo unten der Siegellack etwa in Berührung mit der Flüssigkeit kommen konnte, war er mit einem Tropfen Asphaltlack überzogen. Dieser goldplattierte Rührer blieb in allen benutzten Lösungen vollkommen unangegriffen. Die Gestalt des Rührers war genau die in Fig. 2 und 3 [1]) dargestellte. Das Glasgefäss *C*, Fig. 1 [1]), wurde statt mit einer mit Asphaltlack überzogenen Messingplatte mit einer Glasplatte bedeckt. Das Thermometer und der Rest des Apparates waren dieselben wie bei der früheren Untersuchung.

Die Lösungen der verwandten Alkalien waren so weit verdünnt und die Temperatur so niedrig gehalten — sie ging nie mehr als einige Grade über 0° hinauf — dass die Lösungswirkung auf das Glas auf ein Minimum reduziert war.

Die Tabellierungsmethode der Resultate ist die gleiche wie in den früheren Berichten. Spalte 1 giebt das Grammgewicht der Verbindung in einem Liter Lösung, 2 den Betrag in g-Molekeln normal, 3 die korrigierte Gefrierpunktserniedrigung, 4 die berechnete Gefrierpunktserniedrigung, erzeugt durch das Grammmolekulargewicht des Salzes, 5 enthält die verschiedenen Werte für $i = \frac{\text{g-Molekülerniedrigung}}{1{\cdot}89}$ und 6 den Dissociationsgrad bei verschiedenen Konzentrationen $= i - 1$, wenn das Molekül in zwei Ionen zerfällt, und $\frac{i-1}{2}$, wenn es, wie bei Schwefelsäure, Natrium- und Kaliumkarbonat, in drei Ionen zerfällt.

Für die verdünntesten Lösungen wurden doppelte Bestimmungen ausgeführt, das gegebene Resultat ist das Mittel daraus.

In allen Fällen sind die Resultate als Kurven entworfen, in denen die Ordinaten Lösungskonzentrationen und die Abscissen Gefrierpunktserniedrigungen darstellen. In allen Fällen war Wasser das Lösungsmittel. Die erste Kurve jeder Substanz erstreckt sich von der verdünntesten der angewandten Lösungen bis ca. 0·01-normal. Die zweite von dieser Konzentration bis annähernd 0·1-normal. Die dritte von diesem Punkte bis ungefähr 0·2-normal, wofern konzentriertere Lösungen als

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 532.

0·1-normal untersucht wurden. Einer dritten Kurve wird man im allgemeinen nur bei den organischen Verbindungen begegnen. Phosphorsäure bildet unter den unorganischen die einzige Ausnahme. Diese Kurven sind als Figuren 1, 2, 3, 4 entworfen. In der ersten Kurve jeder Reihe ist bei den unorganischen Verbindungen eine Einheit der Ordinatenaxe gleich 0·001-normal und eine Einheit der Abscissenaxe gleich 0·003° Gefrierpunktserniedrigung. In der zweiten sind die Ordinaten und Abscisseneinheiten zehnmal so gross wie in der ersten, also proportional der Steigerung der Konzentrationen. Es erscheinen so die Versuchsfehler in ihrem wahren Verhältnisse. Wo eine dritte Kurve vorhanden ist, sind die Ordinaten- und Abscisseneinheiten gleich denen von Kurve 2.

Um die dritte Kurve bequem unter die zweite bringen zu können, ist 0·1-normal Konzentration von den Ordinaten in dieser Region abgezogen und die Gefrierpunktserniedrigung aus 0·1-normal Konzentration von den Abscissen gewonnen worden.

Die Ordinateneinheiten für die organischen Verbindungen sind dieselben wie die für die unorganischen. Die Abscisseneinheit für die erste Kurve in jedem Felde ist $= 0{\cdot}002°$ Gefrierpunktserniedrigung, für die zweite und dritte Kurve zehnmal so gross. Hier, wo die Gefrierpunktserniedrigung eine geringere ist, erscheinen auf diese Weise die Kurven vergrössert und ihrer wahren Natur nach kenntlicher.

Die anorganischen Verbindungen.

Die verbesserte Methode zur Bestimmung des Gefrierpunkts von Lösungen hat sich als sehr geeignet und genau zur Messung der Dissociation von Salzlösungen herausgestellt. Es erschien daher überaus wünschenswert, diese Methode auch auf andere Klassen von Verbindungen Anwendung finden zu lassen, um die so erhaltene Dissociation mit der aus der Leitfähigkeit berechneten vergleichen zu können. Und so wurden denn einige der am häufigsten benützten Säuren, Basen und Salze in diesem Sinne untersucht.

Diese Verbindungen betreffend musste es, von dem obigen abgesehen, auch noch von Interesse sein, die Natur der Kurven festzustellen, die das Verhältnis zwischen Lösungskonzentration und Gefrierpunktserniedrigung zum Ausdruck bringen. Alle zur Verwendung gelangten unorganischen Verbindungen dissociieren mit Ausnahme der Schwefelsäure und des Kalium- und Natriumkarbonats in zwei Ionen, die genannten aber, wenigstens in sehr verdünnten Lösungen, in drei Ionen.

Jedesmal wenn eine Säure untersucht wurde, wurde dem Liter Wasser an jedem Morgen, ehe der Gefrierpunkt desselben bestimmt wurde, ein Tropfen verdünnter Lösung derselben Säure hinzugesetzt. Dies geschah zu dem Zwecke, etwa anwesende Spuren von Ammoniak zu neutralisieren und jede Spur von in dem destillierten Wasser etwa enthaltenen Salzen in solche der in Untersuchung genommenen Säure zu verwandeln, so dass kein Teil der Säure, der die Messungen galten, durch derartige Unreinigkeiten im Wasser neutralisiert werden konnte. Dass das Wasser an sich, wenn überhaupt, nur Spuren alkalischer Substanz enthielt, die keinerlei Einfluss zu üben vermochten, ging aus der Thatsache hervor, dass ein einziger Tropfen verdünnter Säure in dem Liter Wasser eine merkliche saure Reaktion hervorrief. Der Nullpunkt des Wassers, das die Spur Salze und freier Säure enthielt, wurde sodann bestimmt, wobei die höchst geringe Menge der gedachten Substanzen auf die Dissociation der Säure, um deren Messung es sich handelte, einen irgend wahrnehmbaren Einfluss nicht zu haben vermochte.

Wurden Alkalien geprüft, so wurde dem Wasser vor der Bestimmung seines Gefrierpunktes ein Tropfen des gleichen Alkalis zugesetzt, um irgend anwesende Kohlensäure zu neutralisieren. Die Resultate der Prüfung der drei Alkalien konnten nicht so genau erwartet werden, als die der Prüfung der Säuren und der Salze. Denn die Lösungen der ersteren waren mit Notwendigkeit der Berührung mit der Luft ausgesetzt und damit der Absorption geringer Mengen Kohlensäure. Die Lösungen waren aber sehr verdünnt, und so kann der Versuchsfehler nicht gross gewesen sein.

Chlorwasserstoffsäure.

Eine Lösung der Säure, so rein diese überhaupt erhältlich war, wurde hergestellt und mit wiederholt umkrystallisiertem Natrium- und Kaliumkarbonat ihr Gehalt festgestellt. Ebenfalls wurde das Chlor als Chlorsilber bestimmt. Die Resultate stimmten in den drei Fällen bis auf ungefähr 0·1 % überein. Die Säure wurde der qualitativen Analyse unterworfen, wobei sie sich als von Unreinheiten völlig frei erwies. Zehn Bestimmungen wurden zwischen 0·001222-normal und 0·1228-normal ausgeführt.

Die Moleküle der Chlorwasserstoffsäure dissociieren gleich den Molekülen der Alkalichloride in zwei Ionen. Es ist von Interesse, den Dissociationsbetrag der Säure mit dem ihrer Salze bei gleicher Konzentration zu vergleichen, um daraus zu ersehen, ob der Wasserstoff oder das

ihn ersetzende Metall die grössere Tendenz besitzt, aus dem Molekül in Ionen zu dissociieren.

Tabelle 1. $HCl = 36{\cdot}45$.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
g im Liter	Normal	Erniedrigung	g-Molekel Erniedrigung	i	Dissociation
0·04456	0·001222	0·0046°	3·7643	1·992	99·2%
0·13350	0·003662	0·0137	3·7411	1·979	97·9
0·22280	0·006112	0·0229	3·7467	1·982	98·2
0·31103	0·008533	0·0316	3·7033	1·959	95·9
0·44560	0·01222	0·0449	3·6743	1·944	94·4
1·31898	0·03619	0·1330	3·6750	1·944	94·4
2·15 42	0·05919	0·2167	3·6611	1·937	93·7
2·96232	0·08127	0·2914	3·5856	1·897	89·7
3·73503	0·1025	0·3650	3·5609	1·884	88·4
4·47683	0·1228	0·4383	3·5692	1·888	88·8

Ein Vergleich mit Natrium-, Kalium- und Ammoniumchlorid, die in gleich hohem Masse dissociieren, lehrt, dass die Säure bei 0·1-norm. mehr dissociiert ist. Diese Differenz erreicht ungefähr 5 %. Sie ist noch grösser, wenn man Baryum-, Kadmium- und Zinkchlorid[1]) zum Vergleiche heranzieht, die bei weitem weniger als die einwertigen Alkalichloride dissociieren.

Die Regelmässigkeit der Abnahme der Dissociation mit zunehmender Konzentration wird aus den Kurven 1 und 2 in Fig. I ersichtlich.

Schwefelsäure.

Eine Lösung der reinen Säure wurde mittels einer Lösung von Alkali titriert, die ihrerseits mit der Normallösung von Chlorwasserstoffsäure titriert worden war. Ebenfalls wurde der Schwefel als Baryumsulfat bestimmt. Gleich den entsprechenden Sulfaten dissociierte Schwefelsäure in sehr verdünnten Lösungen in drei Ionen. Es ist ganz wohl möglich, dass die Moleküle zunächst in H und HSO_4 und der letztere Komponent bei steigender Verdünnung seinerseits in H und SO_4 dissociiert. Elf Bestimmungen wurden zwischen 0·001348-norm. und 0·1165-normal ausgeführt.

Im Vergleich zu Chlorwasserstoffsäure dissociieren die Moleküle der Schwefelsäure viel schwächer in drei Ionen. Die Dissociation ist hier so berechnet, als zerfielen die Moleküle sofort in drei Ionen. Es wird sich wahrscheinlich herausstellen, dass dem nicht so ist, und z. B. bei 0·005-norm. bis 0·001-norm. alle Moleküle in H und HSO_4 und

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 540.

viele HSO_4 ihrerseits in H und SO_4 dissociiert, aber wenige oder keine Moleküle in einer derartigen Lösung zugegen sind.

Tabelle 2.

$H_2SO_4 = 98{\cdot}06.$

1.	2.	3.	4.	5.	6.
g im Liter	Normal	Erniedrigung	g-Molekel Erniedrigung	i	Dissociation
0·13220	0·001348	0·0073°	5·4154	2·865	93·2%
0·35209	0·003591	0·0184	5·1239	2·711	85·5
0·57125	0·005825	0·0293	5·0300	2·661	83·0
0·78968	0·008053	0·0388	4·8181	2·549	77·4
1·00738	0·01027	0·0487	4·7420	2·509	75·4
1·32200	0·01348	0·0623	4·6217	2·446	72·3
3·48126	0·03550	0·1575	4·4366	2·348	67·4
5·56855	0·05679	0·2330	4·1028	2·171	58·5
7·58626	0·07736	0·3087	3·9904	2·111	55·5
9·53672	0·09725	0·3838	3·9465	2·088	54·4
11·42216	0·1165	0·4543	3·8996	2·063	53·1

Die Säure dissociiert weniger als ihr Kaliumsalz, was der umgekehrte Fall des Beobachtungsergebnisses an der Chlorwasserstoffsäure ist. Das Kaliumsulfat dissociiert gleichwohl in weit höherem Masse als das Magnesiumsulfat. Dieses letztere zeigt aber eine höchst geringe Dissociation, die wahrscheinlich der Bildung von Doppelmolekülen zuzuschreiben ist. Die Kurven 3 und 4 in Fig. I bringen die Resultate für Schwefelsäure zum Ausdruck. Das rapide Ansteigen der zweiten Kurve bis zur Annäherung an die erste rührt von dem rapiden Sinken der Dissociation mit wachsender Konzentration her.

Salpetersäure.

Die benutzte Säure stellte sich als Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure frei heraus, auch enthielt sie keine Nitrate. Die angewandte Lösung wurde mit einer Alkalilösung titriert, deren Gehalt sowohl mit Chlorwasserstoff- wie mit Schwefelsäure bestimmt worden war. Es wurden 11 Bestimmungen von Lösungen zwischen 0·001054-norm. und 0·1059-norm. ausgeführt.

Die Dissociation der Säure ist grösser als die ihrer Alkalisalze, wie dies bei der Chlorwasserstoffsäure der Fall war. Der Dissociationsbetrag der Salpetersäure ist ein wenig grösser als der der Chlorwasserstoffsäure, aber die Differenz ist eine sehr geringe. Die Abnahme der Dissociation erfolgte regelmässig mit der Zunahme der Konzentration, so weit das Thermometer gestattete die Lösung zu konzentrieren. Es geht dies aus den Kurven 5 und 6 in Fig. I hervor.

Tabelle 3. $HNO_3 = 63{\cdot}04$.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
g im Liter	Normal	Erniedrigung	g-Molekel Erniedrigung	i	Dissociation
0·06644	0·001054	0·0040°	3·7951	2·008	100·8%
0·19905	0·003158	0·0119	3·7682	1·994	99·4
0·33113	0·005253	0·0198	3·7693	1·994	99·4
0·46508	0·007378	0·0276	3·7409	1·979	97·9
0·59610	0·009456	0·0353	3·7331	1·975	97·5
0·72660	0·01153	0·0430	3·7294	1·973	97·3
1·96662	0·03119	0·1160	3·7179	1·967	96·7
3·21676	0·05103	0·1892	3·7076	1·958	95·8
4·41689	0·07006	0·2544	3·6312	1·921	92·1
5·56901	0·08834	0·3177	3·5963	1·903	90·3
6·67505	0·1059	0·3735	3·5269	1·866	86·6

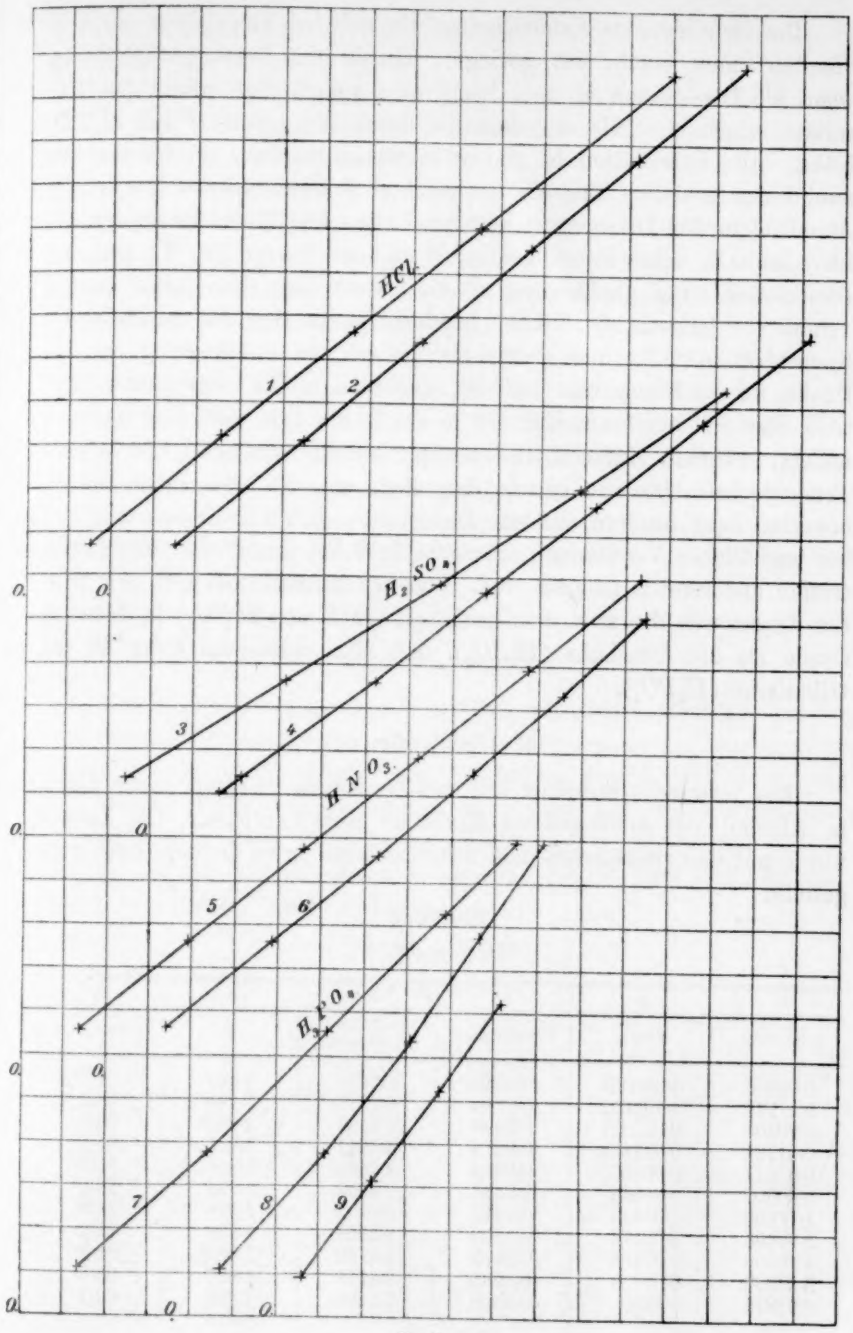
Phosphorsäure.

Die benutzte Phosphorsäure wurde direkt aus Phosphor durch Oxydation mit Salpetersäure dargestellt. Alle anwesende Arsensäure wurde durch Schwefelwasserstoff gefällt. Eine qualitative Analyse des Präparats erwies es frei von den Verunreinigungen, die aus dem Phosphor oder der Darstellungsweise hätten stammen können.

Es wurde eine etwas weniger als halbnormale Lösung bereitet und durch Bestimmung des Phosphors als Magnesium-Pyrophosphat ihrem Gehalte nach festgestellt. Diese Säure ist von spezifischem Interesse, insofern die Leitfähigkeit, wie das spätere lehren wird, ihre Dissociation als sehr gering nachweist, wie sie des weiteren wahrscheinlich macht, dass die Säure nur in zwei Ionen dissociiert, da die grösste Leitfähigkeit geringer ist, als sie sich ergeben würde, wenn die Dissociation in zwei Ionen vollständig wäre. Es wurden 12 Bestimmungen zwischen 0·001093 und 0·1717-norm. ausgeführt. Da die Erniedrigung des Gefrierpunkts gering ist, konnten konzentriertere Lösungen angewandt werden.

Tabelle 4. $H_3PO_4 = 98{\cdot}04$.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
g im Liter	Normal	Erniedrigung	g-Molekel Erniedrigung	i	Dissociation
0·10718	0·001093	0·0039°	3·5682	1·888	88·8%
0·37459	0·003821	0·0132	3·4546	1·828	82·8
0·64067	0·006535	0·0215	3·2900	1·740	74·0
0·90542	0·009235	0·0297	3·2163	1·701	70·1
1·0718	0·01093	0·0345	3·1565	1·670	67·0
3·6977	0·03772	0·1083	2·8712	1·519	51·9
6·1923	0·06316	0·1673	2·6488	1·401	40·1
8·5622	0·08733	0·2137	2·4470	1·295	29·5
10·7180	0·1093	0·2569	2·3504	1·244	24·4
12·8616	0·1312	0·3044	2·3201	1·228	22·8
14·8980	0·1519	0·3520	2·3158	1·225	22·5
16·8326	0·1717	0·3927	2·2871	1·210	21·0



Fg. I.

Die Gefrierpunkts-Erniedrigung, die sich bei Anwendung der verdünnten Säure ergab, war geringer, als sie sich herausgestellt hätte, wenn die Dissociation in zwei Ionen eine vollständige wäre. Die Resultate zeigen ebenfalls an, dass die Säure die Ionen H und H_2PO_4 bildet. Die Dissociation ist daher berechnet worden, als würden nur zwei Ionen gebildet. Für die untersuchten Konzentrationen beträgt die Abnahme in der Dissociation beinahe 70%. Aus diesen Resultaten erklärt sich in sehr befriedigender Weise das Tempo im Wechsel der Dissociation. Bei Annäherung an die vollständige Dissociation ist das Tempo ein langsames, alsdann beschleunigt es sich mit zunehmender Konzentration mehr und mehr, bis es sich bei Annäherung an den Punkt, wo die Dissociation null ist, wiederum rapide verlangsamt. Dies wird klar ersichtlich aus Kurve 8 in Fig. I, die sich rasch der Kurve 7 nähert, während Kurve 9 viel weniger schnell ansteigt. Ein solcher Tempowechsel war nun gerade dasjenige, was die Dissociationstheorie erwarten liess, insofern absolute Dissociation und Null-Dissociation nur bei unendlicher Verdünnung einerseits und bei unendlicher Konzentratration andererseits möglich sind. Von den bislang studierten vier Säuren dissociieren die zwei monobasischen (HCl und HNO_3) in höherem Grade als die dibasische (H_2SO_4), und diese wiederum mehr als die tribasische (H_3PO_4).

Kaliumhydrat.

Die verwandte Substanz war mit besonderer Sorgfalt durch Lösen in Alkohol von anhängendem Karbonat befreit worden. Die Lösung wurde mit Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure ihrem Gehalte nach festgestellt.

Tabelle 5.

$KOH = 56{\cdot}14$.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
g im Liter	Normal	Erniedrigung	g-Molekel Erniedrigung	i	Dissociation
0·06000	0·001069	0·0040°	3·7418	1·980	98·0%
0·17976	0·003202	0·0120	3·7477	1·983	98·3
0·29904	0·005327	0·0198	3·7169	1·967	96·7
0·41784	0·007443	0·0275	3·6947	1·955	95·5
0·53617	0·009550	0·0352	3·6859	1·950	95·0
0·60000	0·01069	0·0388	3·6296	1·920	92·0
1·77600	0·03163	0·1147	3·6263	1·919	91·9
2·90496	0·05174	0·1850	3·5756	1·892	89·2
4·20000	0·07481	0·2629	3·5142	1·859	85·9
5·23200	0·09319	0·3235	3·4714	1·837	83·7
6·22272	0·1109	0·3820	3·4445	1·823	82·3

11 Lösungen zwischen 0·001069-norm. und 0·1109-norm. wurden gemessen.

Wie bereits bemerkt worden ist, können die Resultate aus den drei Hydroxyden nicht als absolut genau angesehen werden, und zwar wegen der Berührung der Lösungen mit der Luft, die eine Absorption kleiner Mengen Kohlensäure mit sich bringt. Während der Untersuchung der Hydroxyde wurde das Wasser unmittelbar vor der Benutzung, ehe der Tropfen Alkali zugesetzt wurde, gekocht. Das bei der Bereitung der Stammlösung verwandte Wasser wurde gleichfalls gekocht und vor der Kohlensäure der Luft geschützt abgekühlt.

Die obigen Resultate zeigen, dass Kaliumhydrat in fast gleichem Masse dissociiert wie Chlorkalium, während beide minder dissociieren als die freie Chlorwasserstoffsäure. Die Dissociation des Hydrats ist grösser als die des Sulfats, das seinerseits mehr dissociiert als die freie Schwefelsäure. Das Hydrat würde wahrscheinlich eine fast ganz gleiche Dissociation aufweisen wie das Nitrat, wie sie bei dem Chlorid geringer ist als bei der freien Salpetersäure. Die Resultate sind als Kurven 1 und 2 in Fig. II entworfen worden.

Natriumhydrat.

Metallisches Natrium wurde auf Wasser wirken gelassen, das von Kohlensäure befreit worden war. Die Lösung wurde auf Karbonat geprüft und dann mit Säuren von bekanntem Gehalt auf ihren eigenen Gehalt hin bestimmt. Gegen im Wasser anwesende Kohlensäure wurden die gleichen Vorsichtsmassregeln angewandt wie bei Kaliumhydrat. Es wurden 10 Lösungen von einer Stärke zwischen 0·001058-norm. und 0·09330-norm. gemessen.

Tabelle 6.

$NaOH = 40·06$.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
g im Liter	Normal	Erniedrigung	g-Molekel Erniedrigung	i	Dissociation
0·04240	0·001058	0·0040°	3·7807	2·000	100·0%
0·12703	0·003171	0·0119	3·7528	1·986	98·6
0·21132	0·005275	0·0196	3·7156	1·966	96·6
0·29527	0·007371	0·0271	3·6766	1·946	94·6
0·37889	0·009458	0·0347	3·6688	1·941	94·1
0·42400	0·01058	0·0386	3·6484	1·930	93·0
1·25500	0·03133	0·1143	3·6482	1·930	93·0
2·05280	0·05124	0·1822	3·5558	1·881	88·1
2·81869	0·07036	0·2436	3·4622	1·832	83·2
3·73776	0·09330	0·3190	3·4191	1·809	80·9

Wie von Chlornatrium gezeigt wurde, dass es eine gleichstarke Dissociation erfahre wie Chlorkalium, so ist auch die Dissociationsdifferenz zwischen den beiden Hydraten eine so geringe, dass sie wahrscheinlich auf Rechnung eines kleinen Versuchsfehlers dank der Anwesenheit von Spuren von Karbonat u. s. w. zu setzen ist. Diese Differenz nimmt mit wachsender Konzentration schwach zu, dies aber in so geringem Masse, dass es nicht auszumachen ist, ob hier eine wirkliche Differenz vorliegt.

Das Verhältnis zwischen den Dissociationsgraden der Hydroxyde, Säuren und Salze des Kaliums besteht auch bei den Natriumverbindungen. Die Resultate sind als Kurven 3 und 4 in Fig. II entworfen.

Ammoniumhydrat.

Die Leitfähigkeit des Ammoniumhydrats hat gelehrt, dass seine Dissociation eine abnorm geringe ist. In der That beträgt sie nur einen kleinen Bruchteil von der bei den entsprechenden Alkalihydraten gefundenen. Dies wird weiterhin deutlich werden, wenn diese Resultate mit den nach der Leitfähigkeitsmethode gewonnenen verglichen werden. Die aus karbonatfreiem Ammoniak dargestellte Lösung war ungefähr 0·1-normal. Es wurden 8 Lösungen von 0·002310-norm. bis 0·05016-norm. Gehalt geprüft. Konzentriertere Lösungen konnten nicht untersucht werden, da alsdann der Verlust durch Verflüchtigung zu bedeutend geworden wäre.

Tabelle 7. $NH_4OH = 35{\cdot}06$.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
g im Liter	Normal	Erniedrigung	g-Molekel Erniedrigung	i	Dissociation
0·08100	0·002310	0·0053°	2·2943	1·214	21·4%
0·16078	0·004586	0·0099	2·1587	1·142	14·2
0·23937	0·006827	0·0142	2·0800	1·100	10·0
0·31678	0·009035	0·0185	2·0476	1·084	8·4
0·40500	0·01155	0·0229	1·9827	1·049	4·9
0·90450	0·02580	0·0510	1·9767	1·046	4·6
1·35405	0·03862	0·0759	1·9653	1·040	4·0
1·75865	0·05016	0·0984	1·9617	1·038	3·8

Die Resultate aus den Ammoniumhydratlösungen mussten mit dem gleichen Fehler behaftet sein wie die der anderen Hydroxyde, wegen der allen gemeinsamen Empfindlichkeit gegenüber der Kohlensäure der Luft. Eine weitere Fehlerquelle bedingte hier überdies die Flüchtigkeit der Base. Diese Flüchtigkeit ist zwar für die verdünntesten Lösungen praktisch gleich null, sie fällt aber anderseits für die konzen-

trierteren nicht unbeträchtlich ins Gewicht. Nachdem die vier meistkonzentrierten Lösungen gemessen waren, was mehrere Stunden erforderte, wurde die Lösung mit Säure von bekanntem Gehalt titriert. Es stellte sich heraus, dass sie ungefähr $^1/_3$ % von der berechneten Konzentration eingebüsst hatte. Dieser Fehler wuchs natürlich rasch mit wachsender Konzentration und war ohne allen Zweifel für die ersten drei dieser Lösungen viel geringer als $^1/_3$ %.

Ein Blick auf die Spalte 6 wird zeigen, dass die aus der Gefrierpunktserniedrigung berechnete Dissociation ebenfalls im Vergleich zu der der Hydrate von Kalium und Natrium eine abnorm geringe ist. Dies gilt keineswegs für das Ammoniumchlorid, von dem bereits gezeigt wurde, dass es die gleiche Dissociation besitze wie die zwei andern Alkalichloride. Das rapide Ansteigen der Kurven 5 und 6 in Fig. II bringt ebenfalls die verhältnismässig geringe Erniedrigung des Gefrierpunkts, die aus der grossen Anzahl nichtdissociierter Moleküle in der Lösung resultiert, zum Ausdruck.

Kaliumkarbonat.

Dieses Salz wurde umkrystallisiert und in Lösung von bekanntem Gehalt gebracht. Es wurden 10 Lösungen zwischen 0·001335 und 0·0963-norm. gemessen.

Tabelle 8. $K_2CO_3 = 138·27$.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
g im Liter	Normal	Erniedrigung	g-Molekel Erniedrigung	i	Dissociation
0·18458	0·001335	0·0075°	5·6180	2·973	98·6%
0·49160	0·003555	0·0197	5·5415	2·932	96·6
0·79759	0·005768	0·0318	5·5132	2·917	95·8
1·10256	0·007974	0·0439	5·5054	2·913	95·6
1·40652	0·01017	0·0559	5·4965	2·908	95·4
1·84580	0·01335	0·0728	5·4532	2·886	94·3
4·86060	0·03515	0·1803	5·1295	2·714	85·7
7·77491	0·05623	0·2672	4·7519	2·514	75·7
10·59208	0·07660	0·3595	4·6932	2·483	74·1
13·31534	0·0963	0·4451	4·6220	2·446	72·3

Das Molekül des Kaliumkarbonats liefert gleich dem des Kaliumsulfats zwei einwertige Kationen und ein zweiwertiges Anion. Es dissociiert in einem wenig höheren Masse als das Sulfat. Die Dissociation des Karbonats ist gleichfalls so berechnet worden, als ob das Molekül sofort drei Ionen lieferte. Im Vergleiche zu dem entsprechenden Chloride ist die vollständige Dissociation des Moleküls eine geringere. Das zur Herstellung der Lösungen von Kalium- und Natriumkarbonat ver-

wandte Wasser wurde direkt zuvor gekocht, ehe es benutzt wurde, um die Kohlensäure daraus zu entfernen. Ohne Zweifel wurden die Lösungen ebenfalls schwach durch die Kohlensäure der Luft beeinflusst, die ein saures Karbonat mit ihnen bildet, allerdings in kaum nachweislichem Masse.

Die verhältnismässig starke Gefrierpunktserniedrigung, die durch den hohen Betrag an dissociierten Molekülen verursacht wird, sowie durch die Dissociation der Moleküle in drei Teile, geht aus den Kurven 7 und 8 auf Fig. II hervor.

Natriumkarbonat.

Das Salz wurde durch Umkrystallisieren gereinigt und die Lösung in jeder Hinsicht gleich der des Kaliumsalzes gewonnen. Es wurden 10 Bestimmungen zwischen 0·001515-norm. und 0.1031-norm. ausgeführt.

Tabelle 9.

$Na_2CO_3 = 106{\cdot}12.$

1.	2.	3.	4.	5.	6.
g im Liter	Normal	Erniedrigung	g-Molekel Erniedrigung	i	Dissociation
0·16074	0.001515	0·0085°	5·6106	2·969	98·4%
0·42810	0·004034	0·0223	5·5280	2·925	96·2
0·69457	0·006545	0·0361	5·5157	2·918	95·9
0·96016	0·009048	0·0496	5·4819	2·900	95·0
1·12518	0·01060	0·0577	5·4434	2·880	94·0
2·54836	0·02401	0·1285	5·3519	2·831	91·5
4·10479	0·03868	0·1929	4·9871	2·639	81·9
5·08742	0·04794	0·2239	4·6704	2·471	73·5
8·04785	0·07584	0·3452	4·5517	2·408	70·4
10·94074	0·1031	0·4593	4·4549	2·357	67·8

Es gelangten demnach drei Verbindungen von Kalium und Natrium zur Untersuchung, die Chloride, die Hydroxyde und die Karbonate. Von diesen zeigten beide Chloride innerhalb der Fehlergrenzen gleichhohe Dissociation, beide Hydroxyde eine fast gleichhohe solche, nur dass Natriumhydrat in den konzentrierteren Lösungen möglicherweise etwas schwächer dissociiert als Kaliumhydrat. Die beiden Karbonate dissociieren in verdünnten Lösungen in ungefähr gleichem Grade, aber die bei den Hydroxyden beobachtete Differenz wird in ihrem Falle ein wenig grösser. Bei zunehmender Konzentration bleibt die Dissociation des Natriumkarbonats hinter der des Kaliumkarbonats zurück, diese Differenz erreicht bei 0·1-normal ungefähr 4 %.

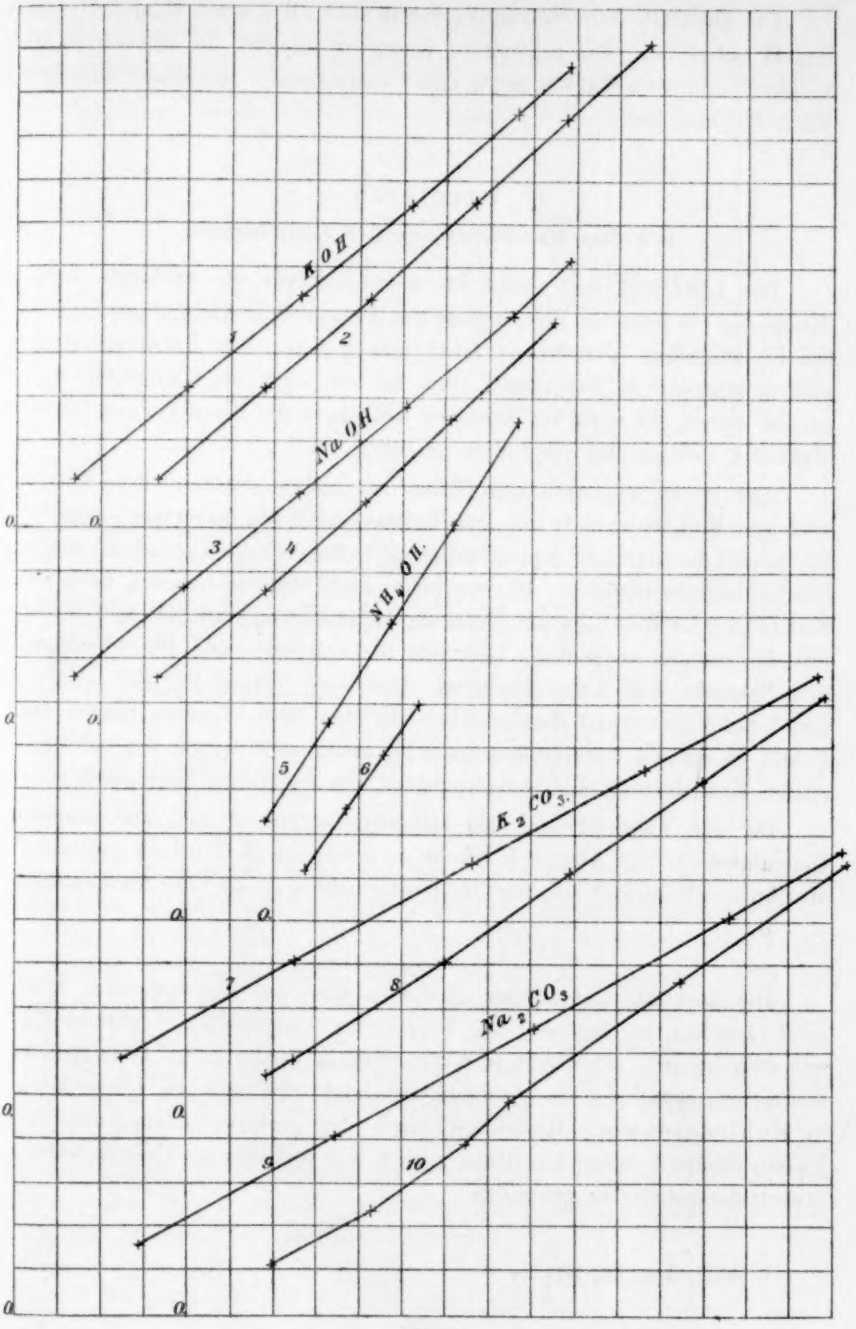


Fig. II.

Die Resultate mit Natriumkarbonat sind als Kurven 9 und 10 auf Fig. II entworfen. Die scheinbare Unregelmässigkeit, die die Kurve 10 an einem gewissen Punkte zeigt, rührt ohne Zweifel von einem geringen Versuchsfehler her.

Vergleich mit den Resultaten aus der Leitfähigkeit.

Die Leitfähigkeitsmethode ist wahrscheinlich die exakteste unter denen, die bis jetzt zur Bestimmung der Dissociation Anwendung fanden. Sie ist vielfacher Verwertung fähig und hat vor der Gefrierpunktserniedrigungsmethode das voraus, dass sie sich auch für verdünntere Lösungen eignet. Es wird von Interesse sein, kurz die Resultate aus beiden Methoden miteinander verglichen zu sehen.

Alle in der gegenwärtigen Mitteilung bisher abgehandelten Körper sind von Kohlrausch[1]) auf ihre Leitfähigkeit hin untersucht worden. Er wandte durchgehend Äquivalentnormallösungen an, während ich g-Molekularlösungen benutzte. Da, wo beide nicht übereinstimmen, habe ich Kohlrauschs Resultate auf Molekularnormallösung reduziert und direkt mit den meinen verglichen. Dies gilt für Schwefel- und Phosphorsäure und Natrium- und Kaliumkarbonat. Der Vergleich ist nur für 0·002—0·003-molekularnormal durchgeführt, da über diese Grenzen hinaus der Fehler in meinen Resultaten notwendig gross wird wegen der sehr geringen Erniedrigung des Gefrierpunktes, die für diesen Fall statthat.

Da der Vergleich nur ein näherungsweiser ist und auf absolute Genauigkeit keinen Anspruch erhebt, so setzte ich die höchste gefundene Molekularleitfähigkeit in der Rechnung mit μ_∞ an, die Dissociation mit $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$.

Die Resultate aus beiden Methoden sind auf der folgenden Tafel wiedergegeben, wo Spalte 1 die Namen der untersuchten Verbindungen mit dem als μ_∞ genommenen Werte enthält, Spalte 2 die Lösungskonzentration, verglichen in g-molekularnormal, Spalte 3 die Dissociation in Kohlrauschschen Resultaten, nach der Leitfähigkeitsmethode erhalten, Spalte 4 meine Resultate, mittels der verbesserten Gefrierpunktserniedrigungsmethode gewonnen.

---

[1]) Wied. Ann. **26**, 160.

1. Substanz		2. Konzentration g-Molekel-Normal	3. Kohlrauschs Resultate aus Leitfähigkeit	4. Meine Resultate aus Gefrierpunkts-Erniedrigung
HCl	$\mu_\infty = 3455$	0·002	100·0%	98·4%
„		0·01	98·9	95·8
„		0·1	93·9	88·6
H_2SO_4	$\mu_\infty = 3342$	0·003	89·8	86·0
„		0·005	85·4	83·8
„		0·05	62·3	60·7
HNO_3	$\mu_\infty = 3448$	0·002	100·0	98·4
„		0·01	98·5	96·8
„		0·1	93·5	87·8
H_3PO_4	$\mu_\infty = 977$	0·002	87·8	85·2
„		0·01	63·5	68·8
KOH	$\mu_\infty = 2141$	0·002	100·0	98·4
„		0·01	99·2	93·7
„		0·1	92·8	83·1
$NaOH$	$\mu_\infty = 1880$	0·002	98·9	98·4
„		0·01	99·5	93·7
„		0·05	90·4	88·4
NH_4OH	$\mu_\infty = 700$	0·006	16·6	11·1
„		0·01	13·0	6·9
„		0·05	6·1	3·8
K_2CO_3	$\mu_\infty = 1222$	0·003	92·0	96·6
„		0·005	88·6	96·0
„		0·05	71·9	77·5
Na_2CO_3	$\mu_\infty = 1746$	0·003	91·4	96·3
„		0·005	86·0	95·9
„		0·05	65·0	73·0

Die allgemeine Übereinstimmung in den Resultaten aus beiden Methoden ist unverkennbar. Die mittels der Gefrierpunktserniedrigungsmethode für die Säuren und Alkalien erlangten Resultate sind im allgemeinen ein wenig kleiner, als die aus der Leitfähigkeit. Dies liess sich erwarten, da die höchste Leitfähigkeit in Kohlrauschs Resultaten wahrscheinlich nicht die ist, die die völlige Dissociation repräsentiert. Die Molekularleitfähigkeit[1]) nimmt von 0·001- oder 0·002-norm. bis zu den grössten angewandten Verdünnungen hin ab, und zweifellos erniedrigt dieselbe Ursache, die diese wirkliche Abnahme bewirkt, auch den höchsten gefundenen Wert in einem gewissen Umfange. Eine Erniedrigung des Wertes von μ_∞ würde natürlich die Dissociation, wie sie aus der Leitfähigkeit berechnet ist, erhöhen.

[1]) Wied. Ann. **36**, 195.

Es ist zu bedauern, dass die Gefrierpunktserniedrigungsmethode nicht auf die Verdünnungen jenseit der, wo die Molekularleitfähigkeit abzunehmen beginnt, Anwendung finden konnte. Es ist dies aber gegenüber der in so stark verdünnten Lösungen ausserordentlich kleinen Gefrierpunktserniedrigung zur Zeit nicht möglich. Man hat den Grund für diese Abnahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung im Falle solcher starker Verdünnungen in Verunreinigungen zu finden geglaubt, insofern Kohlensäure und Ammoniak mit Alkalien resp. Säuren Salze bilden, die mit geringerer Geschwindigkeit in Ionen dissociieren, als die Stammkörper dies thun. Es wäre eine sehr geringe Menge von solchen Verunreinigungen erforderlich, um diese äusserst verdünnten Lösungen von Säuren und Basen bis zu einem beträchtlichen Prozentteile zu neutralisieren. Ob aber derartige Verunreinigungen die wirkliche Ursache der in Rede stehenden Erscheinung sind, ist gleichwohl durch Kohlrauschs Untersuchungen nicht positiv ausgemacht, wie aus seiner Darlegung[1]) hervorgeht, worin er sagt: „Ein endgültiger Abschluss über die Frage, ob schliesslich immer noch die unvermeidlichen Verunreinigungen des Wassers die Schuld hieran tragen, ist aber auch nach meinen Versuchen nicht zu geben."

Wie ich an früherer Stelle gezeigt habe[2]), lässt sich die geringe Differenz zwischen der nach der einen und der nach der anderen Methode berechneten Dissociation ausserdem zum Teil aus dem Umstande herleiten, dass die Leitfähigkeit bei 18° und der Gefrierpunkt bei etwas unter 0° bestimmt wurden.

Die Dissociation der beiden Karbonate ist ein wenig grösser, wenn aus der Gefrierpunktserniedrigungsmethode berechnet, als aus der Leitfähigkeitsmethode. Dies erklärt sich wohl aus der Hydrolyse der Karbonate durch das Wasser. Shields[3]) hat gezeigt, dass der Betrag an Hydrolyse der Quadratwurzel der Verdünnung nahezu proportional ist. Die Produkte der Hydrolyse leiten besser als die Karbonatmoleküle und μ_∞ würde für die grösste Verdünnung im Verhältnis zu μ_v ein wenig zu gross sein. Dies würde aber nach der Leitfähigkeitsmethode für die Konzentrationen, deren Resultate verglichen sind, eine zu geringe Dissociation ergeben. Es würde dies gleichfalls erklären, warum die Differenz mit der Konzentration zunimmt.

---

[1]) Wied. Ann. **26,** 204.
[2]) Berichte **26,** 550.
[3]) Phil. Mag. (5) **35,** 377.

Die organischen Verbindungen.

Von vielen organischen Verbindungen weiss man, dass sie keine elektrolytische Dissociation erleiden, mindestens keine wahrnehmbare. Von diesen liesse sich dann erwarten, dass sie Gefrierpunktserniedrigungen bewirken, die sich nicht weit von der Konstante des Lösungsmittels entfernen, mindestens in ziemlich verdünnter Lösung nicht. Der Hauptzweck, zu dem die organischen Substanzen untersucht wurden, war der, experimentell und so sorgfältig als möglich die Konstante für Wasser zu bestimmen. Zuerst wurde Rohrzucker geprüft, und es ergab sich, dass hier die verdünntesten Lösungen eine viel grössere molekulare Erniedrigung lieferten, als die berechnete Konstante für Wasser, und dass diese hohe molekulare Erniedrigung ziemlich regelmässig mit zunehmender Konzentration abnahm. Die erste Vermutung war die, dass dies wahrscheinlich von irgend einer unorganischen Verunreinigung des Zuckers herrühre; dass dem aber nicht so war, ging aus Versuchen hervor, die mit Zucker angestellt wurden, der so rein war, als überhaupt möglich, und die nichtsdestoweniger im ganzen die gleichen Resultate lieferten. Es schien nun wahrscheinlich, dass diese Resultate dem Zucker oder Körpern von verwandter chemischer Konstitution eigentümlich seien. Es wäre möglich, dass die Rohrzuckermoleküle sich in sehr verdünnten Lösungen invertiert zeigten, und so wurde beschlossen, Dextrose in Untersuchung zu nehmen, deren Moleküle dies nicht könnten. Als auch mit den verdünnten Dextroselösungen Resultate von im allgemeinen gleichem Charakter erhalten wurden, entschloss ich mich zu dem Studium einer Anzahl organischer Verbindungen, deren chemische Zusammensetzung und Konstitution soweit als nur möglich differierte. Auf diese Weise musste sichtbar werden, ob es sich hier um eine allgemeine Eigenschaft oder um eine nur auf gewisse Klassen von Verbindungen beschränkte solche handle. Es wurden demgemäss ausser den vorgenannten beiden Substanzen nacheinander Harnstoff, Phenol, Äthyl- und Propylalkohol auf diesen Punkt hin untersucht, ebenso ferner Essig- und Bernsteinsäure, obwohl man von den organischen Säuren weiss, dass sie elektrolytische Dissociation erleiden.

Rohrzucker.

Als Rohrzucker zum ersten Mal diese unerwarteten Resultate ergab, wurde alle Sorgfalt darauf verwandt, eine möglichst reine Probe davon zu benutzen. Eine erste solche wurde aus der Berliner Raffinerie erlangt, eine zweite durch freundliche Vermittlung Dr. Lippmanns aus

der Raffinerie in Halle. Von beiden wurden Lösungen gemessen, die in einem Falle eine Konzentration von 0·002338- bis 0·2023-normal, im anderen eine solche von 0·002338- bis 1·1692-normal besassen.

Beide Zuckerproben wurden mit Fehlingscher Lösung geprüft und völlig frei von Dextrose befunden. Die Probe aus Halle empfahl sich besonders, und die auf sie bezüglichen Resultate, die Tab. 11 wiedergiebt, sind als die verlässlicheren zu betrachten, soweit die Resultate aus beiden Proben Differenzen aufweisen.

Tabelle 10. $C_{12}H_{22}O_{11} = 342{\cdot}11$ (aus Berlin).

1. g im Liter	2. Normal	3. Erniedrigung	4. g-Molekel Erniedrigung	5. i
0·8000	0·002338	0·0056°	2·3952	1·267
1·5968	0·004667	0·0110	2·3569	1·247
2·3904	0·006987	0·0158	2·2613	1·196
3·1808	0·009298	0·0210	2·2586	1·195
3·9800	0·01163	0·0257	2·2098	1·169
11·8208	0·03455	0·0757	2·1910	1·159
19·3664	0·05661	0·1220	2·1551	1·140
26·5918	0·07773	0·1616	2·0790	1·100
33·5281	0·09804	0·1922	1·9604	1·037
40·1870	0·1175	0·2296	1·9540	1·034
46·0000	0·1344	0·2646	1·9688	1·042
52·1600	0·1524	0·3005	1·9718	1·043
58·0736	0·1697	0·3390	1·9976	1·057
63·7507	0·1863	0·3730	2·0022	1·059
69·2007	0·2023	0·4049	2·0015	1·059

Tabelle 11. $C_{12}H_{22}O_{11} = 342{\cdot}11$ (aus Halle).

1. g im Liter	2. Normal	3. Erniedrigung	4. g-Molekel Erniedrigung	5. i
0.8000	0·002338	0·0055°	2·3524	1·245
1·5968	0·004667	0·0110	2·3569	1·247
2·3904	0·006987	0·0161	2·3043	1·219
3·1808	0·009298	0·0213	2·2908	1·212
3·9681	0·01160	0·0264	2·2759	1·204
10·0000	0·02923	0·0663	2·2682	1·200
17·6000	0·05144	0·1134	2·2045	1·166
24·8960	0·07277	0·1510	2·0750	1·098
31·9002	0·09325	0·1857	1·9914	1·054
40·0000	0·1169	0·2268	1·9401	1·026
46·4000	0·1356	0·2659	1·9609	1·037
52·5440	0.1536	0·3015	1·9629	1·039
58·4422	0·1708	0·3387	1·9830	1·049
64·1045	0·1874	0·3742	1·9968	1·057
69·5403	0·2033	0·4066	2·0000	1·058
200·0000	0·5846	1·358	2·3229	1·229
400·0000	1·1692	3·403	2·9105	1·540

Aus Tab. 11 ergiebt sich die g-Molekularerniedrigung bei 0·002338-normal zu ungefähr 2·35, und dieser Betrag nimmt mit zunehmender Konzentration bis etwas über 0·1-norm. hin ab, wo er seinen Minimalwert von 1·94 erreicht. Dieses Minimum ist nicht viel grösser als die für Wasser berechnete Konstante. Von diesem Punkte ab wächst die Molekularerniedrigung mit der Konzentration, bis sie bei 0·5846-norm. gleich 2·32 und bei 1·1692-normal gleich 2·91 ist. Die beiden letzten Konzentrationen wurden nach der gewöhnlichen Beckmannschen Methode bestimmt. Diese Zunahme in der Molekularerniedrigung mit Zunahme in der Konzentration wurde für die konzentrierteren Lösungen von Rohrzucker von Arrhenius[1]) beobachtet. Seine Methode war nicht genügend empfindlich, um ihm die Untersuchung verdünnter Lösungen zu gestatten, sie genügte aber, um ihn das entsprechende Steigen in der entgegengesetzten Richtung bemerken zu lassen.

Gleichwohl hat Raoult[2]), der sich einer verbesserten Methode bediente, gefunden, dass die Molekularerniedrigung mit zunehmender Verdünnung von etwas über 0·1-norm. ab zunimmt, und dies gleichfalls mit zunehmender Konzentration in der entgegengesetzten Richtung thut. Er untersuchte keine verdünnteren Lösungen als 0·02-norm. Diese Raoultschen sind wahrscheinlich die genauesten Bestimmungen, die bisher an Zuckerlösungen ausgeführt wurden.

Ganz ausser Stande bin ich, die Resultate Herrn Loomis'[3]) zu begreifen, der die kleinste Molekülerniedrigung für die verdünntesten der angewandten Lösungen 0·01-norm. gefunden hat, sowie dass sie durchgehends mit der Konzentration wächst.

Da die Rohrzucker-Resultate so unvermuteten Charakter besassen, entschloss ich mich, sie auf die letzte Möglichkeit eines sie verursachenden Versuchsfehlers, soweit ein solcher annehmbar erschien, zu prüfen. Es bestand allein die Möglichkeit, dass die Kugel des grossen Thermometers eine beträchtliche Veränderung erlitten habe, dies aber unbemerkt geblieben sei. Um hierauf die Probe zu machen, entschloss ich mich, eine Serie Chlornatriumlösungen aufs neue durchzumessen. Die Resultate dieser Wiedermessungen stimmten mit den mehrere Monate früher erlangten in jedem einzelnen Falle bis auf einige wenige Zehntausendstel eines Grades.

Es sind demnach die experimentellen Daten für Rohrzucker die folgenden: 1. Die Molekularerniedrigung wächst von einer gewissen Kon-

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 491. [2]) Diese Zeitschr. **9**, 343.
[3]) Berichte **26**, 797.

zentration (ungefähr 0·1-norm.) an mit zunehmender Verdünnung und wächst gleichfalls von dieser Konzentration an in entgegengesetzter Richtung, d. h. mit zunehmender Konzentration.

Eine mögliche Erklärung der letzteren Thatsache hat Arrhenius[1]) gegeben, sie berücksichtigt den osmotischen Druck; des weiteren hat er das Verhältnis zwischen osmotischem Druck und Gefrierpunktserniedrigung nachgewiesen. In der Formel für den osmotischen Druck

$$\pi = AK + BK^2$$

ist $\pi =$ osmotischer Druck, $A =$ Produkt der Gaskonstante R mit der absoluten Temperatur; B eine neue Konstante, welche ein Mass giebt für die Differenz zwischen den Anziehungen Lösungsmittel — gelöster Körper und gelöster Körper — gelöster Körper; $K =$ Konzentration. Wenn die Konzentration K klein ist, so wird BK^2 gegenüber AK klein, und wir haben das Gesetz für das ideale Gas. Wüchse aber K, so würde der osmotische Druck relativ wachsen oder sinken, je nachdem B positiv oder negativ wäre. Mit Wasser als Lösungsmittel ist aber B im allgemeinen positiv. So würde also, wenn Lösungen, die den obigen Bedingungen genügen, in ihrer Konzentration steigen, der osmotische Druck rascher in die Höhe gehen und $\frac{\pi}{K}$ wachsen.

In der gleichen Mitteilung hat er später gezeigt, dass zwischen dem osmotischen Drucke und der Gefrierpunktserniedrigung Proportionalität besteht. Da nun die Gefrierpunktserniedrigung dem osmotischen Drucke proportional ist, so würde $\frac{\varepsilon}{K}$ ($\varepsilon =$ Erniedrigung) grösser werden, und dies harmoniert mit dem experimentellen Ergebnis.

Anderseits hat Bredig[2]) darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn $\frac{K}{v_1}$ bei sehr verdünnten Lösungen im Vergleich zu $\frac{a}{v}$ gross ist, Nichtelektrolyten eine zu grosse Gefrierpunktserniedrigung zeigen können. $K =$ der Anziehung zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und denen des gelösten Körpers; $v =$ Volumen des gelösten Körpers; $a =$ gegenseitige Anziehung der Moleküle des gelösten Körpers und v_1 das Volumen des Lösungsmittels.

Natanson[3]) hat auch die Resultate der Gefrierpunkts- und Siedepunktsbestimmungen, sowie die Bestimmungen des osmotischen Drucks berücksichtigt.

---

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 51. [2]) Diese Zeitschr. **4**, 444.
[3]) Diese Zeitschr. **10**, 748.

Diese theoretischen Erwägungen dürften sich als berufen erweisen, alle etwa noch zu Tage kommenden Thatsachen zu interpretieren. Andererseits kann es vielleicht nötig werden, eine theoretische Ergänzung zu ihnen zu finden, die die experimentellen Daten verständlich macht. Bezüglich dessen scheint es aber, als müssten, ehe man daran geht, noch weit mehr Verbindungen auf ihr Verhalten untersucht und damit zahlreiche neue Daten beigebracht werden.

Tabelle 12.

$C_6H_{12}O_6 = 180{\cdot}06.$

1.	2.	3.	4.	5.
g im Liter	Normal	Erniedrigung	g-Molekel Erniedrigung	i
0·4000	0·002221	0·0054°	2·4313	1·286
0·7984	0·004434	0·0105	2·3680	1·253
1·1952	0·006638	0·0153	2·3049	1·219
1·5904	0·008833	0·0200	2·2642	1·198
2·0000	0·01111	0·0250	2·2502	1·190
5·9200	0·03288	0·0726	2·2080	1·168
9·6832	0·05378	0·1158	2·1530	1·139
13·2959	0·07384	0·1497	2·0273	1·073
16·7641	0·09310	0·1783	1·9151	1·013
20·0000	0·1111	0·2117	1·9055	1·008
24·0000	0·1333	0·2548	1·9115	1·011
27·8000	0·1544	0·2977	1·9281	1·020
31·4100	0·1744	0·3360	1·9266	1·019
34·8395	0·1935	0·3738	1·9318	1·022
100·0000	0·5554	1·126	2·0274	1·073
200·0000	1·1107	2·710	2·4399	1·291

Tabelle 13.

$CO\langle^{NH_2}_{NH_2} = 60{\cdot}1.$

1.	2.	3.	4.	5.
g im Liter	Normal	Erniedrigung	g-Molekel Erniedrigung	i
0·1400	0·002329	0·0053°	2·2757	1·204
0·2794	0·004649	0·0104	2·2370	1·184
0·4183	0·006960	0·0154	2·2126	1·171
0·5566	0·009261	0·0202	2·1812	1·154
0·7000	0·01165	0·0253	2·1717	1·149
2·0720	0·03447	0·0741	2·1497	1·137
3·3891	0·05639	0·1157	2·0518	1·085
4·6535	0·07743	0·1560	2·0147	1·066
5·8674	0·09763	0·1877	1·9226	1·017
7·0000	0·1165	0·2195	1·8841	0·997
8·1200	0·1351	0·2551	1·8882	0·999
9·1952	0·1530	0·2901	1·8961	1·003
10·4855	0·1745	0·3299	1·8906	1·000
11·7112	0·1949	0·3655	1·8753	0·992
35·0000	0·5824	1·108	1·9025	1·007
64·560	1·0742	2·021	1·881	0·995

Tabelle 14. $C_6H_5OH = 94{\cdot}04$.

1.	2.	3.	4.	5.
g im Liter	Normal	Erniedrigung	g-Molekel Erniedrigung	i
0·23284	0·002476	0·0056°	2·2617	1·196
0·46475	0·004942	0·0109	2·2056	1·167
0·69573	0·007398	0·0162	2·1898	1·158
0·92579	0·009845	0·0212	2·1534	1·139
1·1642	0·01238	0·0265	2·1406	1·133
3·4460	0·03664	0·0772	2·1070	1·115
5·6366	0·05994	0·1232	2·0554	1·087
7·7395	0·08230	0·1634	1·9854	1·050
11·6420	0·1238	0·2330	1·8821	0·996
13·9704	0·1486	0·2736	1·8412	0·974
16·1824	0·1721	0·3102	1·8024	0·954
18·2838	0·1944	0·3510	1·8055	0·955
29·105	0·3095	0·550	1·7771	0·940
58·210	0·6190	1·061	1·714	0·907

Tabelle 15. $C_2H_5OH = 46{\cdot}03$.

1.	2.	3.	4.	5.
g im Liter	Normal	Erniedrigung	g-Molekel Erniedrigung	i
0·10024	0·002178	0·0053°	2·4334	1·288
0·20008	0·004347	0·0100	2·3004	1·217
0·29952	0·006507	0·0147	2·2591	1·195
0·39856	0·008659	0·0190	2·1942	1·161
0·5012	0·01089	0·0236	2·1671	1·146
1·4836	0·03223	0·0661	2·0509	1·085
2·4267	0·05272	0·1061	2·0125	1·065
3·3321	0·07239	0·1421	1·9630	1·039
5·0120	0·1089	0·2109	1·9366	1·025
6·0144	0·1307	0·2488	1·9036	1·007
6·9667	0·1514	0·2809	1·8554	0·982
7·8714	0·1710	0·3208	1·8760	0·993
8·7308	0·1897	0·3546	1·8693	0·989

Tabelle 16. $CH_2.CH_2.CH_2OH = 60{\cdot}04$.

1.	2.	3.	4.	5.
g im Liter	Normal	Erniedrigung	g-Molekel Erniedrigung	i
0·14808	0·002466	0·0053°	2·1492	1·137
0·31212	0·005199	0·0110	2·1158	1·119
0·47561	0·007922	0·0164	2·0702	1·095
0·63856	0·01064	0·0217	2·0395	1·079
0·98720	0·01644	0·0334	2·0316	1·075
2·5996	0·04330	0·0879	2·0300	1·074
4·1583	0·06926	0·1372	1·9809	1·048
5·6650	0·09435	0·1822	1·9311	1·022
7·4040	0·1233	0·2323	1·8840	0·997
9·5018	0·1583	0·2968	1·8749	0·992
11·4947	0·1914	0·3586	1·8736	0·991

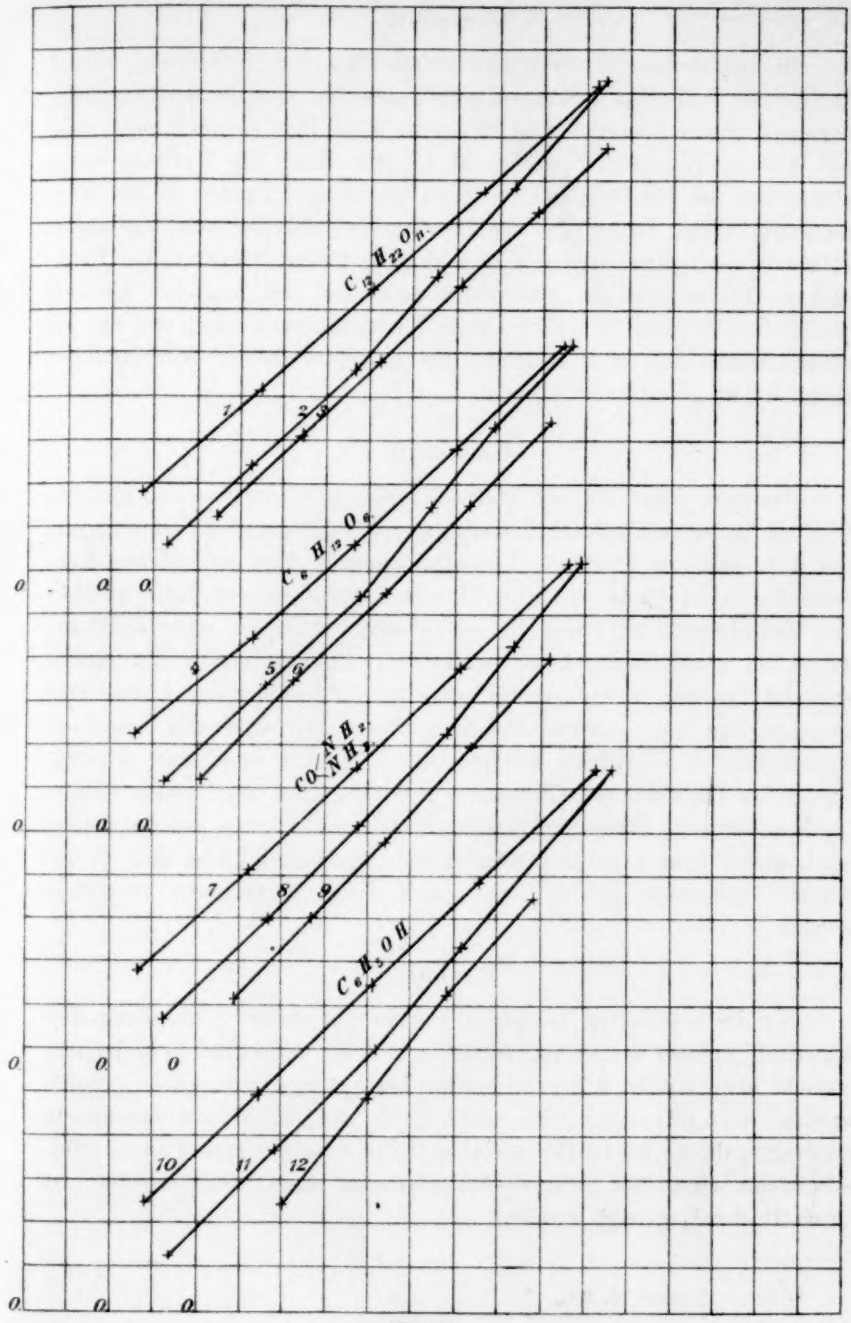

$C_{12}H_{22}O_{11}$
1
2
3
$C_6H_{12}O_6$
4
5
6
$CO\langle^{NH_2}_{NH_2}$
7
8
9
C_6H_5OH
10
11
12
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0

Fig. III.

Dextrose.

Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung durch Dextrose stimmt für die verdünntesten Lösungen sehr genau mit der durch Rohrzucker hervorgerufenen überein. Das Minimum wird hier ebenfalls sehr nahe bei 0·1-normal erreicht, gleichwohl ist der Wert für Dextrose etwas kleiner als der für Rohrzucker. Wenn von diesem Punkte ab die Konzentration steigt, steigt (bei der Dextrose) gleichzeitig auch die molekulare Erniedrigung, indessen in viel geringerem Masse als bei Rohrzucker. Im allgemeinen beobachtet man dort wie hier den gleichen qualitativen Wechsel bei wechselnder Lösungskonzentration, und für die verdünntesten Lösungen stimmen die Resultate beider Verbindungen ziemlich gut miteinander überein.

Harnstoff.

Harnstoff zeigt mit dem Wechsel in der Konzentration den gleichen Wechsel in der molekularen Erniedrigung wie die anderen Verbindungen, soweit es sich um verdünnte Lösungen handelt. Für die gleichen Konzentrationen ist dieser Wert bei Harnstoff etwas kleiner. Die molekulare Erniedrigung wird hier bei ca. 0·1-norm. konstant und bleibt von da an bei zunehmender Konzentration unverändert, soweit die experimentelle Prüfung reichte. Damit wäre ein ausgesprochener Unterschied zwischen den konzentrierteren Lösungen von Harnstoff und denen der untersuchten Kohlehydrate nachgewiesen. Da die molekulare Erniedrigung bei Harnstoff eine Konstante erreicht, kann die letztere dienen, die Konstante für Wasser zu berechnen, wie weiter unten gezeigt werden wird, weiter kann diese mit möglichster Genauigkeit experimentell bestimmte Konstante mit der von van't Hoff berechneten verglichen werden.

Phenol.

Für die verdünnten Lösungen werden bei dieser Verbindung dieselben allgemeinen Erscheinungen beobachtet, die molekulare Erniedrigung erreicht aber für die konzentrierteren Lösungen, soweit solche geprüft wurden, kein Minimum. Sie sinkt unter die für Wasser berechnete Konstante, da sie bei 0.6190-norm. = 1·714 beträgt. Dass Phenol möglicherweise eine sehr geringe elektrolytische Dissociation erleidet, ist durch Bader[1]) gezeigt worden.

---

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 291,

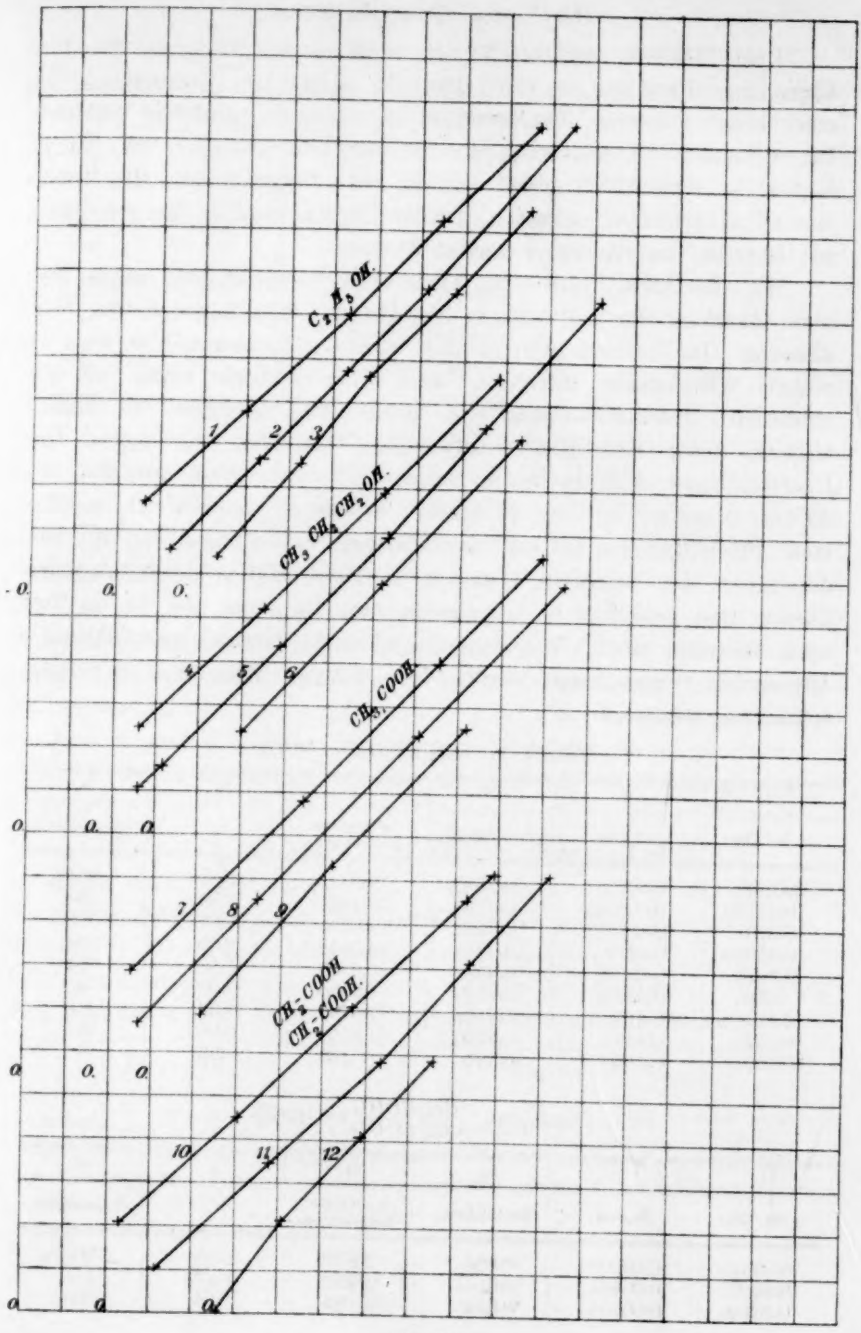

C_2H_5OH.
1
2
3
$CH_3CH_2CH_2OH$.
4
5
6
CH_3COOH.
7
8
9
$CH_2{-}COOH$
$CH_2{-}COOH$.
10
11
12

Fig. IV.

Äthyl- und Propylalkohol.

Beide Alkohole ergeben für die verdünnteren Lösungen dieselben allgemeinen Resultate, es wird aber die molekulare Erniedrigung bei einer etwas grösseren Konzentration als 0·1-norm. praktisch konstant. Die molekulare Erniedrigung der verdünnteren Lösungen von Äthylalkohol ist beträchtlich grösser als der von Propylalkohol. Die Resultate mit Äthylalkohol stimmen in dieser Region ziemlich gut mit denen mit Dextrose und Zucker erlangten überein.

Alle bis hierher geprüften organischen Verbindungen zeigen also diese Zunahme der molekularen Erniedrigung mit Zunahme der Verdünnung. Da Verbindungen gewählt wurden, die chemisch so weit als möglich voneinander differieren, kann diese Zunahme kaum von der chemischen Zusammensetzung oder Konstitution abhängen, sie scheint vielmehr mehr oder minder allgemeinen Charakter zu tragen. Die Untersuchungen sind gleichwohl bisher nicht weit genug gediehen, um darüber allgemein urteilen zu lassen. Wiederum stimmen die molekularen Erniedrigungen bei den verschiedenen Verbindungen für die verdünntesten der benutzten Lösungen in vielen Fällen gut miteinander überein und erreichen im allgemeinen ein Minimum, das bei ca. 0·1-norm. konstant wird. Von den elektrolytische Dissociation erleidenden organischen Verbindungen wurden zwei Säuren, Essigsäure und Bernsteinsäure, untersucht.

Tabelle 17. $CH_3.COOH = 60{\cdot}02$.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
g im Liter	Normal	Erniedrigung	g-Molekel Erniedrigung	i	Dissociation
0·14325	0·002387	0·0050°	2·0947	1·108	10·8%
0·38129	0·006353	0·0130	2·0463	1·082	8·2
0·57077	0·009510	0·0193	2·0294	1·074	7·4
0·71625	0·01193	0·0239	2·0034	1·060	6·0
2·3875	0·03978	0·0792	1·9909	1·053	5·3
4·6556	0·07757	0·1520	1·9595	1·037	3·7
6·8103	0·1135	0·2168	1·9101	1·011	1·1
8·8573	0·1476	0·2760	1·8699	0·989	0
10·8020	0·1800	0·3376	1·8755	0·992	0

Tabelle 18. $\begin{matrix} CH_2COOH \\ CH_2COOH \end{matrix} = 118{\cdot}03$.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
g im Liter	Normal	Erniedrigung	g-Molekel Erniedrigung	i	Dissociation
0·23872	0·002023	0·0046°	2·2739	1·203	20·3%
0·53593	0·004541	0·0101	2·2242	1·177	17·7
0·83165	0·007046	0·0155	2·1998	1·164	16·4

1.	2.	3.	4.	5.	6.
g im Liter	Normal	Erniedrigung	g-Molekel Erniedrigung	i	Dissociation
1·12589	0·009539	0·0207°	2·1700	1·148	14·8%
1·1936	0·01011	0·0219	2·1662	1·146	14·6
4·1179	0·03489	0·0758	2·1725	1·149	14·9
6·8960	0·05843	0·1262	2·1598	1.143	14·3
9·5352	0·08079	0·1655	2·0485	1·084	8·4
11·9360	0·1011	0·2029	2·0069	1·062	6·2
14·3232	0·1214	0·2337	1·9250	1·019	1·9
16·5911	0·1406	0·2690	1·9132	1·012	1·2
18·7456	0·1588	0·3026	1·9055	1·008	0·8

Essigsäure.

Die Dissociation der Essigsäure ist eine sehr geringfügige, da sie bei 0·002-norm. nur ungefähr 11 % und bei 0·1-norm. nur 1 % beträgt. Wenn man diesen Dissociationsbetrag mit dem der gewöhnlichen unorganischen Säuren vergleicht, wird der Unterschied auffällig. Die molekulare Erniedrigung sinkt für die letzten zwei Verdünnungen ein wenig unter die Konstante 1.89, aber so wenig, dass dem jedenfalls keine besondere Wichtigkeit beizumessen ist.

Bernsteinsäure.

Gleich den anderen dibasischen organischen Säuren dissociiert die Bernsteinsäure in zwei Ionen, und der Dissociationsbetrag ist beträchtlich grösser als der der Essigsäure. Sie giebt nicht so glatte Resultate, wie man wünschen könnte, und ohne die Ursache davon zu kennen, neige ich dahin, dieselben als minder genau als die sonst erlangten anzusehen.

Vergleich mit Ostwalds Leitfähigkeitsresultaten.

Bekanntlich hat Ostwald die Leitfähigkeit einer grossen Anzahl organischer Säuren, darunter die der Essigsäure und der Bernsteinsäure, bestimmt [1]). Die Dissociation dieser Säuren stelle ich in der folgenden Tabelle zusammen, einmal aus seinen Leitfähigkeitsresultaten, das andere Mal aus meinen Gefrierpunkterniedrigungsresultaten berechnet.

Essigsäure			Bernsteinsäure		
Konzentration g-Mol.-Normal	Ostwalds Resultate aus der Leitfähigkeit	Meine Resultate aus der Gefrierpunkts-Erniedrigung	Konzentration g-Mol.-Normal	Ostwalds Resultate aus der Leitfähigkeit	Meine Resultate aus der Gefrierpunkts-Erniedrigung
0·004	6·47%	8·5%	0·004	12·08%	17·7%
0·02	2·92	6·4	0·02	5·53	15·6
0·1	1·30	1·9	0·1	2·72*	6·3

[1]) Diese Zeitschr. 3, 174 und 272.

Ostwalds Resultate wurden aus seinem nächsthöheren und nächsttieferen Werte mittelst Interpolation, im Falle * durch Extrapolation, meine aus den Kurven erhalten.

Die Konstante für Wasser.

Blieben alle Substanzen völlig undissociiert, so würden molekulare Lösungen mit jedem beliebigen Lösungsmittel nahezu die gleiche Erniedrigung des Gefrierpunktes dieses letzteren zeigen. g-Molekular-Normallösungen in Wasser würden eine gewisse Gefrierpunkts-Erniedrigung ergeben, und dies wäre die Konstante für Wasser. Wie wir sahen, verhalten sich gewisse Verbindungen wie Harnstoff und Alkohol in dieser Weise, die sehr verdünnten Lösungen ausgenommen, und setzen uns so in Stand, diesen Wert experimentell zu bestimmen.

Dieser selbe Wert ist von van't Hoff[1]) aus der latenten Schmelzwärme des Lösungsmittels berechnet worden. Die Rechnung ist fast noch eingehender von Ostwald[2]) durchgeführt worden, ihr Gang ist der folgende: Es sei eine Lösung gegeben, die n Moleküle gelöster Substanz und N Moleküle Lösungsmittel (Molek. = g-Molek.-Gewicht) enthalte. Es sei T die Erstarrungstemperatur des Lösungsmittels und Δ die Erniedrigung des Gefrierpunktes. Es möge so viel von dem Lösungsmittel erstarren, als hinreichen würde, ein Molekül der Substanz zu lösen $\left(\frac{N}{n}\text{ Molek.}\right)$. Es sei $\lambda =$ der molekularen Schmelzwärme des Lösungsmittels, der Betrag an freiwerdender Wärme $= \frac{N}{n}\lambda$. Wird jetzt das Eis von der Lösung getrennt, auf die Temperatur T erwärmt, geschmolzen und schliesslich mit der Lösung durch eine halbdurchlässige Membran hindurch sich vereinigen gelassen, so wird es einen osmotischen Druck p ausüben. Das Volumen des erstarrten Lösungsmittels $= v$ gesetzt, ist die Arbeit $= pv$. Die Wärme $= \frac{N}{n}\lambda$; woraus

$$\frac{pvn}{N\lambda} = \frac{\Delta}{T};$$

es ist aber $pv = RT$ und $R = 2$ Kal.; diese Werte eingesetzt, haben wir $\Delta = \frac{n}{N} \cdot \frac{2T^2}{\lambda}$. Es sei $M =$ das Molek.-Gewicht des Lösungsmittels. Wir setzen $n = \frac{100}{M}$ ein und haben

$$\Delta = \frac{nM}{100} \cdot \frac{2T^2}{\lambda} \cdot \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 496.

[2]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) Bd. I, 759.

In der Raoultschen Formel $m = \frac{K}{\Delta}$ ist $m =$ dem Molek.-Gewicht der gelösten Substanz, Δ die spezifische Erniedrigung $= \frac{\Delta}{p}$, wo $p =$ Prozente-Lösung, $K =$ konstant, aber $n = \frac{p}{m}$ eingesetzt, $n =$ der Zahl der Moleküle des gelösten Stoffes auf 100 g Lösungsmittel.

$$m = \frac{Kp}{\Delta} \qquad m\Delta = Kmn,$$

$$\Delta = Kn \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Aus (1) und (2) folgt $K = \frac{M}{100} \cdot \frac{2\,T^2}{\lambda}$.

Ist $L =$ der Schmelzwärme eines Grammes, so ist $\lambda = LM$ und wir haben

$$K = \frac{2\,T^2}{100\,L}.$$

Van't Hoff hat die Konstante für Wasser zu 1·89 berechnet. Die folgende Tafel giebt die Werte für diese Konstante, wie sie experimentell bei Harnstoff, Äthyl- und Propylalkohol gefunden wurde. Aus den Resultaten ist das Mittel genommen, sobald die molekulare Erniedrigung praktisch konstant wurde.

Harnstoff		Äthylalkohol		Propylalkohol	
Konzentration Normal	g-Molekel Erniedrigung	Konzentration Normal	g-Molekel-Erniedrigung	Konzentration Normal	g-Molekel-Erniedrigung
0·1165	1·8841	0·1307	1·9036	0·1233	1·8840
0·1351	1·8882	0·1514	1·8554	0·1583	1·8749
0·1530	1·8961	0·1710	1·8760	0·1914	1·8736
0·1745	1·8906	0·1897	1·8693		
0·1949	1·8753				
0·5824	1·9025				
1·0742	1·8810				
Mittel = 1·8882		Mittel = 1·8761		Mittel = 1·8775	

Der Mittelwert jeder Verbindung ist ein wenig kleiner als 1·89, den van't Hoff berechnet hat, indem er die latente Wärme des Wassers = 79 setzte. Die wahre latente Wärme ist wahrscheinlich nahezu 80, da der von Bunsen[1]) gefundene Wert = 79·7 ist. Dieser würde die aus der Formel $\frac{2\,T^2}{100\,L}$ berechnete Konstante herabsetzen, so zwar, dass, wenn der Wert 79·7 eingesetzt wird, die berechnete Konstante gleich

[1]) Pogg. Ann. **141**, 1.

1·87 wäre. Es ist dann aber die Übereinstimmung zwischen der berechneten und der aus den oben erwähnten drei Verbindungen gefundenen Konstanten eine sehr befriedigende.

Vor kurzem hat Herr C. Dieterici[1]) einige Punkte berührt, die, wie er meint, die Genauigkeit der Resultate aus dieser Methode in geringem Grade beeinflussen würden. Das überaus empfindliche Thermometer würde, so glaubt er, ein wenig durch den barometrischen Wechsel berührt werden, der kleine Schwankungen im Gefrierpunkte der Lösung mit sich bringt. Eine barometrische Differenz von einer ganzen Atmosphäre würde aber den Gefrierpunkt nur um 0·0075° verschieben. Die Maximalzeit, die zwischen der Bestimmung des Gefrierpunktes des Wassers und des der Lösung, in der das Wasser benutzt wurde, lag, betrug nun 6 Stunden, da beim Beginne jeder Tagesarbeit ein neues Liter Wasser angewandt und dessen Gefrierpunkt bestimmt wurde. Der Gefrierpunkt des reinen Wassers wurde täglich um 12 Uhr Mittag bestimmt, und die letzte Bestimmung der wässerigen Lösung um 6 Uhr Nachmittag ausgeführt. Auf der dem Laboratorium benachbarten meteorologischen Station wird das Barometer um 2 Uhr und um 8 Uhr Nachmittag abgelesen, was mich in Stand setzt, die Grösse des Fehlers aus dieser Quelle zu berechnen. Nach den Daten, die mir auf der genannten Station freundlichst zur Verfügung gestellt wurden, betrug der grösste Wechsel im Barometerstande in den Stunden von 2—8 Uhr während des Novembers 1892 bis Juli 1893, der Zeit also, in der meine Messungen vorgenommen wurden, weniger als 10 mm Quecksilber (7·8 mm). Ein Wechsel von 10 mm würde nun den Gefrierpunkt nur um 0·0001° verschieben, und ein solcher übersteigt sogar den Maximalwechsel für einen beliebigen Tag. Der mittlere Wechsel zwischen 2 und 8 Uhr war etwas geringer als 2 mm Quecksilber, und der mittlere Fehler daraus war also kleiner als 0·00002°.

Der zweite gerügte Punkt, dass verschiedene Schichten der Flüssigkeit infolge des hydrostatischen Druckes leicht verschiedene Gefrierpunkte haben müssten, ist für meine Arbeit ohne allen Belang, weil das Thermometer stets in der gleichen Tiefe der Flüssigkeit verweilte. Das Thermometer war fest in den Kork *C* (diese Zeitschr. **11**, 532: Fig. 1) eingelassen und blieb während der ganzen Zeit der Durchführung meiner Untersuchungen darin unveränderlich fixiert. Es führte dann lose durch Kork *G* hindurch, auf dem *C* auflag, und wurde sonach weder gesenkt noch gehoben, so dass der Gefrierpunkt des Wassers und der der Lö-

[1]) Wied. Ann. **50**, 77.

sung stets in derselben und gleichen Tiefe bestimmt wurden. Als Erniedrigung galt so die Differenz zwischen zwei unter gleichem hydrostatischen Drucke ausgeführten Bestimmungen. Die Differenz zwischen dem spezifischen Gewicht des Wassers und dem der benutzten sehr verdünnten Salzlösungen kommt als Differenzen im Druck hervorrufend so gut wie nicht in Betracht. Die Differenz z. B. für eine 0·2-normale Rohrzuckerlösung und eine Tiefe von 20 cm unter der Oberfläche wäre annähernd $^1/_2$ mm Quecksilber und würde also den Gefrierpunkt um 0·000005 verschieben.

Der dritte Punkt, nämlich der, ob das Thermometer die gleiche Temperatur angenommen habe, wie die Lösung, kann nur durch die Resultate selbst ausgemacht werden. Es wurden, um sich dessen zu versichern, verschiedene Lösungen mehrmals bestimmt, und zwar das eine Mal mit dem doppelten Zeitaufwande wie das andere Mal. Die Maximaldifferenz zwischen den Ablesungen betrug nur einige wenige Zehntausendstel eines Grades. Wenn ich auch die Ablesungen wegen des Fortganges der Eisausscheidung und mithin der Konzentrierung der Lösung nicht beliebig vertagen konnte, so muss doch Herr Dieterici bedenken, dass in dem von mir benutzten Apparate das Liter Lösung sich sehr allmählich abkühlte, und die verfügbare Zeit somit durchaus hinreichend war, wie die Resultate lehren.

Es haben hiernach die drei von Herrn Dieterici zur Sprache gebrachten Punkte fast lediglich theoretische Bedeutung, wie für jeden einzelnen derselben die genaue Berechnung des möglichen Fehlers aus der betreffenden Quelle gezeigt hat. Übrigens scheint ihnen auch der Verfasser selbst am Schlusse seiner Darlegung keine besondere Wichtigkeit beizumessen. Den Fehler von 0·0002°[1]) deutete ich einfach als die Hälfte der Maximaldifferenz zwischen den Resultaten der Bestimmungen einer Serie von ein und derselben Lösung an. In diesem Maximalfehler in der Bestimmung des Gefrierpunktes sind selbstverständlich bei der Darstellung der Lösungen, sei es nun beim Wägen oder beim Messen, begangene Fehler, oder aus einer Spur von Verunreinigungen stammende, die den behandelten Verbindungen fast stets in minimaler Quantität anhaften, nicht einbegriffen.

Kurze Zusammenfassung.

Die Dissociation der untersuchten Elektrolyte, wie sie sich aus der Erniedrigung des Gefrierpunktes berechnet ergiebt, stimmt im all-

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 112.

gemeinen mit der aus der Leitfähigkeit berechneten überein. Die nach der ersteren Methode gewonnenen Resultate sind für die Säuren und Alkalien ein wenig kleiner als die nach der letzteren erlangten, doch glaube ich dies hinlänglich erklärt zu haben. Die kleine Differenz zwischen den Karbonaten lässt sich wohl auf Hydrolyse zurückführen.

In der verbesserten Gestalt, in der sie hier zur Anwendung gelangte, bietet die Gefrierpunkt-Erniedrigungs-Methode vermutlich ein ebenso genaues Mass der Dissociation wie die Leitfähigkeits-Methode, soweit die angewandten Verdünnungen, die höchsten darunter ausgenommen, in Frage kommen. Die Erniedrigung des Gefrierpunktes in den allerverdünntesten Lösungen ist anderseits so klein, dass der Messungsfehler mit Notwendigkeit verhältnismässig bedeutend ausfällt.

Die organischen Verbindungen, die keine elektrolytische Dissociation erleiden, haben alle mehr oder minder unerwartete Resultate ergeben. Die Molekular-Erniedrigung ist für die verdünntesten Lösungen viel grösser als die Konstante für Wasser. Mit steigender Konzentration sank die Molekular-Erniedrigung auf ein Minimum herab und blieb von da ab entweder konstant, oder wuchs wieder an, wie im Falle der beiden untersuchten Kohlehydrate. Das Minimum für Phenol wurde allem Anschein nach nicht erreicht. Die Dissociation der Essigsäure stimmt, aus der Gefrierpunkts-Erniedrigung berechnet, recht schön mit der aus der Leitfähigkeit berechneten überein, bei der Bernsteinsäure hingegen liefert die Gefrierpunkt-Erniedrigungs-Methode höhere Resultate. Die Konstante für Wasser stimmt, wie sie aus der Prüfung des Harnstoffs und des Äthyl- und Propylalkohols resultierte, sehr gut mit der von van't Hoff berechneten überein.

Ich hoffe die Methode in Zukunft auf eine grosse Anzahl zusammengesetzterer unorganischer Verbindungen anzuwenden, um so ihre Dissociation in Wasser und andern Lösungsmitteln zu messen, ebenso auf eine viel grössere Anzahl organischer Verbindungen und Klassen von Verbindungen, um zu entscheiden, ob die Eigentümlichkeiten, die die bisher geprüften bemerken liessen, allgemeinen oder spezifischen Charakter tragen. Allem Anschein nach lässt sich die Methode der Gefrierpunkts-Erniedrigung auch für die Messung der Dissociation der organischen Säuren verwerten.

Wiederum habe ich Herrn Prof. Ostwald für die von ihm im Verlaufe dieser letzten Arbeit erlangten wertvollen Hinweise und Ratschläge aufrichtigen Dank auszusprechen.

Leipzig, Physik.-chemisches Laboratorium, September 1893.

Zur Kenntnis der Löslichkeit von Mischkrystallen.

Von

A. Fock in Berlin.

(Mit 1 Textfigur.)

Wie Bakhuis Roozeboom [1]) in seiner grundlegenden Arbeit: „Über die Löslichkeit von Mischkrystallen etc." mit Recht hervorhebt, wurde von den Krystallographen bisher nicht genügend auf die Zusammensetzung der Lösung geachtet, aus der sich die Mischkrystalle bilden; und in diesem Umstand haben wir wohl den Hauptgrund zu erblicken, warum die Arbeiten auf jenem Gebiete nur geringen Erfolg aufzuweisen hatten. Jetzt sind die fraglichen Verhältnisse zwar theoretisch in der genannten Abhandlung klargestellt worden, aber es fehlt einstweilen noch sehr an beobachteten Thatsachen, welche zur Bestätigung der Roozeboomschen Schlussfolgerungen dienen können. Um in letzterer Hinsicht einen Beitrag zu liefern, wurde die nachstehende Arbeit unternommen.

Zum Gegenstand der Untersuchung wurden zunächst die beiden isomorphen Doppelsalze $2KCl, CuCl^2, 2H^2O$ und $2NH^4Cl, CuCl^2, 2H^2O$ gewählt; dieselben gehören dem tetragonalen Systeme an und zeigen nach Wyrouboff Axenverhältnisse von 1 : 0.7525 und 1 : 0·7417. Die Übereinstimmung in der Form ist also eine sehr grosse, so dass man hoffen durfte, zumal in Hinsicht auf die nahe chemische Verwandtschaft, hier eine vollständige Mischungsreihe zu erzielen.

Behufs Herstellung der Mischkrystalle wurden zunächst die beiden Doppelsalze rein dargestellt, dann diese in verschiedenen Verhältnissen gemischt und die wässerigen Lösungen in einem Kellerraum, welcher die annähernd konstante Temperatur von 17° zeigte, der freiwilligen Verdunstung überlassen. Sobald sich eine genügende Menge Mischkrystalle abgesetzt hatte, wurde dieselbe herausgenommen und ebenso wie eine Probe der zugehörigen Lösung analysiert; die übrig bleibende Lösung aber, eventuell unter Zusatz von dem einen Bestandteil, dem weiteren Verdunsten überlassen, und sofort, bis die Lösung etwa auf

[1]) Diese Zeitschr. 8, 504.

$^1/_4$ Liter eingeengt war. Mit geringeren als den dadurch bestimmten Mengen wurde nicht gearbeitet.

Die Analysen wurden in der Weise ausgeführt, dass man aus der Lösung bezw. aus den gelösten Mischkrystallen zunächst das Kupfer durch Schwefelwasserstoff fällte und das Filtrat sodann in einer gewogenen Platinschale eindampfte und trocknete. Eine Wägung liefert dann die Summe von KCl und NH^4Cl und durch Glühen und abermaliges Wägen lassen sich dann die beiden Bestandteile leicht und sicher bestimmen. Eine Ermittelung des absoluten Gehaltes der Lösung unterblieb, weil nach dieser Richtung hin bei Beginn der Untersuchung wegen der komplizierten Dissociationsverhältnisse keine einfachen Beziehungen erwartet wurden.

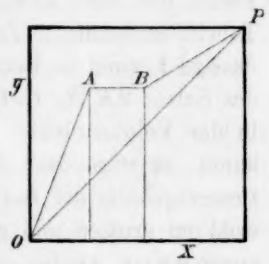
Die in dieser Weise erhaltenen Resultate finden sich in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt:

Nummer des Versuchs	Molekularprozente $2KCl$, $CuCl^2$, $2H^2O$		Nummer des Versuchs	Molekularprozente $2KCl$, $CuCl^2$, $2H^2O$	
	in der Lösung $= y$	in den Mischkrystallen $= x$		in der Lösung $= y$	in den Mischkrystallen $= x$
1	17·06	8·25	12	34·58	14·86
2	17·42	8·33	13	35·90	15·02
3	18·85	9·63	14	38·09	17·36
4	20·69	7·69	15	41·49	19·01
5	23·20	8·70	16	44·10	23·61
6	23·90	9·07	17	48·36	24·47
7	24·48	9·92	18	50·62	26·37
8	25·88	11·56	19	73·52	27·77
9	30·95	13·88	20	74·24	54·87
10	31·31	16·04	21	75·33	53·29
11	31·96	13·60	22	78·54	58·80
			23	89·50	76·74

Die Zusammensetzung der Lösung ist in Molekularprozenten $2KCl$, $CuCl^2$, $2H^2O$ angegeben, d. h. unter 100 Molekülen der beiden Doppelsalze zusammen genommen, sind y Moleküle des Kalisalzes enthalten, oder was damit der Zahl nach identisch ist, auf 100 Moleküle $KCl + NH^4Cl$ kommen y Moleküle KCl. In der gleichen Weise ergiebt sich die Bedeutung der Zusammensetzung x der Mischkrystalle.

Bei Betrachtung dieser Zahlen zeigt sich zunächst, dass die Zusammensetzung der Mischkrystalle bei $x = 27{\cdot}77\,\%$ einen Sprung macht, d. h. dass die Mischungsreihe keine vollständige ist, sodann fällt das unregelmässige Schwanken in der Zusammensetzung der Mischkrystalle auf, dasselbe ist in erster Linie auf geringe Temperaturänderungen während des Krystallisationsprozesses zurückzuführen, welche sich aber wegen mangelnder Hilfsmittel nicht vermeiden liessen. Sieht man aber

von jenen Schwankungen ab, so gestalten sich die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der Lösung und derjenigen der Mischkrystalle völlig regelmässig. Die obwaltenden Verhältnisse sind am besten aus der nebenstehenden graphischen Darstellung ersichtlich, in welcher die Zusammensetzung x der Mischkrystalle als Abscissen, die Zusammensetzung y der Lösung als Ordinaten eingetragen wurden (siehe Figur). Die Linie $OABP$ bringt die gegenseitige Abhängigkeit der beiden Zusammensetzungen zum Ausdruck; dieselbe liegt gänzlich oberhalb der Geraden OP, welche dann gelten würde, wenn Lösung und Krystalle jederzeit die gleiche Zusammensetzung hätten. Dementsprechend ist der Gehalt der Lösung an KCl bezw. $2KCl$, $CuCl^2$, $2H^2O$ stets grösser als derjenige der Mischkrystalle, und beim Verdunsten einer Lösung unsrer beiden Salze muss demnach durch das Ausscheiden von Mischkrystallen allgemein eine Verschiebung dahin erfolgen, dass y immer grösser wird, d. h. es findet eine Verdrängung des Ammoniumsalzes statt. An einer Stelle hört diese Verdrängung aber scheinbar auf, nämlich dann, wenn die beiden Grenzkrystalle von 27·77 bezw. 54·87 % Gehalt an $2KCl$, $CuCl^2$, $2H^2O$ nebeneinander in der Lösung vorhanden sind. So lange dies der Fall ist, bleibt die Zusammensetzung der Lösung konstant, wie die horizontale Strecke AB andeutet. Erst wenn die Grenzkrystalle von 27·77 % Gehalt entfernt bezw. in solche von der Zusammensetzung 54·87 % umgewandelt sind, kann die weitere Verschiebung der Werte x und y stattfinden. Wir finden hier also den von Bakhuis Roozeboom theoretisch vorausgesehenen Fall 5[1]) verwirklicht, welcher bisher nicht beobachtet worden ist.



Die in der obigen Tabelle verzeichneten Zahlen geben übrigens noch zu einigen anderen Bemerkungen Veranlassung. Nach dem von Nernst[2]) aufgestellten Verteilungssatz existiert allgemein für jede Molekülgattung ein konstantes Teilungsverhältnis zwischen Lösungsmittel und Dampfraum bezw. zwischen zwei Lösungsmitteln und zwar unabhängig von der Gegenwart anderer Molekülgattungen und gleichgültig, ob sie mit jenen sich in chemischem Umsatze befinden. Umgekehrt, verteilt sich eine Verbindung nach konstantem Verhältnis zwischen zwei Lösungsmittel, so ist hieraus der Schluss berechtigt, dass dieselbe in beiden Lösungsmitteln die gleiche Molekulargrösse besitzt.

[1]) l. c. S. 526. [2]) Diese Zeitschr. 8, 110.

Im vorliegenden Falle betrachtet man am besten das Salz $2KCl$, $CuCl^2$, $2H^2O$ als diejenige Verbindung, welche sich verteilt zwischen dem Lösungsmittel Wasser einerseits und dem krystallisierten Körper $2NH^4Cl$, $CuCl$, $2H^2O$ andrerseits als festem Lösungsmittel, entsprechend der van't Hoffschen Theorie. Das Teilungsverhältnis ist hier gegeben, soweit das feste Lösungsmittel in Betracht kommt durch die in der Tabelle verzeichnete Zusammensetzung x der Mischkrystalle, soweit die flüssige Lösung in Betracht kommt durch die räumliche Konzentration des Salzes $2KCl$, $CuCl^2$, $2H^2O$ d. h. durch die Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit. Diese letztere Grösse ist nun freilich nicht bekannt, es wäre dazu die Bestimmung der Dichte sowie des absoluten Prozentgehalts der Lösung erforderlich gewesen. Indessen muss dieselbe wohl im grossen und ganzen als proportional der Grösse y der Tabelle angenommen werden, da die Löslichkeit der beiden Salze nicht allzusehr verschieden ist. Betrachtet man nun das Verhältnis $\frac{y}{x}$, so findet man für die erstere Krystallart bis zu 26·37 % Gehalt, dass dasselbe annähernd den konstanten Wert 2 besitzt, und dadurch wird natürlich der Schluss nahe gelegt, dass die Molekulargrösse des Salzes $2KCl$, $CuCl^2$, $2H^2O$ in der festen und flüssigen Lösung die gleiche oder doch nicht sehr verschieden ist. Eine solche Annahme wäre aber im vorliegenden Falle schwer verständlich, denn die Existenz des Doppelsalzes in der Lösung könnte, wenn überhaupt, nur in ganz geringen Mengen zugegeben werden, und muss die Molekulargrösse desselben in der festen Lösung doch wohl mindestens zu $2KCl$, $CuCl^2$, $2H^2O$ angenommen werden. Ist aber das Molekül in der wässerigen Lösung vollständig in n Teilmoleküle zerfallen, so fordert die Theorie, dass nicht $\frac{y}{x}$, sondern $\frac{y^n}{x}$ konstant sei, und dementsprechend ist natürlich im vorliegenden Falle, wo n besonders gross ist, auch die Proportionalität von x und y besonders auffällig.

Auch für die zweite Art von Krystallen tritt eine ähnliche Proportionalität zu Tage, wenn man nur den hier vorherrschenden Bestandteil als Lösungsmittel betrachtet. Bezeichnen y_1 und x_1 die Molekülprozente $2NH^4Cl$, $CuCl^2$, $2H^2O$ der Lösung bezw. der Mischkrystalle, welche man erhält, wenn man die Werte x und y von 100 subtrahiert, so gelten die nachstehenden Beziehungen:

Nummer des Versuchs	y_1	x_1
20	25·76	45·13
21	24·67	46·71
22	21·46	41·20
23	10·50	23·74

Es schwankt also die Grösse $\frac{y_1}{x_1}$ um den Wert $\frac{1}{2}$ herum, welcher auffälligerweise das Reziproke der für die erste Krystallart geltenden Grösse $\frac{y}{x} = 2$ darstellt.

Für eine weitere Diskussion scheinen mir die erhaltenen Zahlenwerte wegen der Inkonstanz der Temperatur während des Krystallisationsprozesses nicht geeignet. Überhaupt dürfte sich jenes Salzpaar zu Versuchen hinsichtlich der zuletzt angeregten Fragen in anbetracht der Kompliziertheit der Verhältnisse nicht eignen.

Von dem Einfluss der Doppelsalzbildung, sowie demjenigen des Krystallwassers, welches wegen der überwiegenden aktiven Masse in der Lösung für die Dissociationsverhältnisse besonders in Betracht kommt, wird man aber unabhängig, wenn man z.B. das Salzpaar $K^2SO^4(NH^4)^2SO^4$ zur Untersuchung wählt. Auch bei diesen Verbindungen ist die Dissociation in der wässerigen Lösung eine sehr starke.

Zur Herstellung der Mischkrystalle wurde das gleiche Verfahren benutzt wie bei den Doppelsalzen. Jedoch traten hier insofern Störungen auf, als sich leicht Efflorescenzen bilden, welche eine andere Zusammensetzung zeigen als die Mischkrystalle. Die erforderlichen Analysen wurden in der Weise ausgeführt, dass eine abgewogene Menge Lösung im Platintiegel zunächst verdampft und getrocknet und sodann geglüht wurde. Die Wägungen nach jeder Operation bezw. des leeren Tiegels liefern dann der Reihenfolge nach den Gehalt an Wasser, Ammoniumsulfat und Kaliumsulfat. Die Mischkrystalle wurden vor der Analyse gepulvert und sorgfältig getrocknet, um Flüssigkeitseinschlüsse und dadurch bedingte Fehlerquellen möglichst zu vermeiden. Die Trennung der beiden Sulfate erfolgte hier ebenfalls durch Glühen. In der nachstehenden Tabelle finden sich die so erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Nummer des Versuchs	Molekularprozente $(NH^4)^2SO^4$ in der Lösung $= y$	Molekularprozente $(NH^4)^2SO^4$ in den Mischkrystallen $= x$	Konzentration des $(NH^4)^2SO^4$ in der Lösung $= c$
1	55·3	10·6	10·07
2	63·03	11·9	12·52
3	70·4	13·7	15·11
4	72·2	14·14	16·27
5	73·1	14·9	16·98
6	74·1	15·77	18·31
7	76·43	18·74	20·57
8	86·64	31·36	32·22
9	88·54	35·07	36·64
10	89·40	41·97	38·94
11	91·41	47·86	43·77
12	92·41	49·53	50·53

Die zweite Kolumne giebt die relative Zusammensetzung der Lösung an, d. h. sie sagt aus: unter 100 Molekülen der beiden Sulfate zusammengenommen befinden sich y Moleküle $(NH^4)^2SO^4$; in der gleichen Weise ergiebt sich die Bedeutung der Zusammensetzung x der Mischkrystalle in der dritten Kolumne. In der letzten Kolumne findet man, wieviel Moleküle $(NH^4)^2SO^4$ (g-Moleküle) auf 1 Raumteil (1 ccm) Wasser in der Lösung kommen; also nicht genau das, was sonst unter der „räumlichen Konzentration der Lösung" verstanden wird. Zur Berechnung der letzteren Grösse hätte es noch der Bestimmung des spezifischen Gewichts der Lösung bedurft. Indessen sind die angegebenen Werte e namentlich im vorliegenden Falle der eigentlichen räumlichen Konzentration sehr angenähert gleich bezw. proportional, und da doch die Fehlerquellen wegen der ungenügenden Temperaturkonstanz verhältnismässig gross sind, wurde auf eine Ermittelung jener Grösse von vornherein verzichtet.

Die Betrachtung der Tabelle lehrt sofort, dass hier von einer angenäherten Proportionalität zwischen den Werten y und x, wie bei den Doppelsalzen, durchaus nicht die Rede sein kann, und das war auch keineswegs zu erwarten, da die Löslichkeit der beiden Salze eine sehr verschiedene ist. Aber wir finden dafür angenäherte Proportionalität zwischen den Werten c und x, und das legt es uns hier wiederum nahe, auf eine gleiche Molekulargrösse des Ammoniumsulfats in der Lösung und in den Mischkrystallen zu schliessen.

Dieser Schluss ist indessen im vorliegenden Falle gleichfalls schwer verständlich. Als Minimum für die Molekulargrösse des Ammoniumsulfats in krystallisiertem Zustande wird man zunächst wohl die einfache Formel $(NH^4)^2SO^4$ hinstellen, ferner wissen wir, dass dieses Salz in der wässerigen Lösung fast vollständig dissociiert ist, und da die Anzahl der Teilmoleküle hier drei beträgt, so hätte man erwarten müssen, dass angenähert das Verhältnis $\frac{c^3}{x}$ sich als konstant erweisen würde. Jedenfalls darf nach den Gesetzen der Dissociation nicht $\frac{c}{x}$ konstant sein. Es liegt hier also ein Widerspruch vor, oder man müsste entweder gleichfalls eine weitgehende Dissociation des Ammoniumsulfates in der festen Lösung annehmen oder die Theorie der festen Lösung überhaupt in Frage ziehen.

Eine Entscheidung bezw. Klarstellung dieser Frage ist wohl erst auf Grund weiterer Experimente möglich, zu denen ich leider bisher keine Gelegenheit fand.

Die vorstehend erwähnten Versuche wurden im Sommersemester 1892 im II. Universitäts-Laboratorium ausgeführt.

Über graphochemisches Rechnen.

Teil VI:

Das graphochemische System der Oxyde und Oxydkombinationen.

Von

E. Nickel in Berlin.

(Mit 1 Textfigur.)

§ 1. Einleitende Bemerkungen.

Es gehört zu den Verdiensten von Lothar Meyer, bei dem System der Grundstoffe das graphische Verfahren zuerst mit Erfolg angewandt zu haben. In der Atomvolumkurve kommen, wie bekannt, die Beziehungen zwischen dem Atomgewicht und dem Atomvolum zu einem sehr klaren Ausdruck. Durch die Einzeichnung eines Strahlenbüschels[1]) lassen sich auch noch die Beziehungen zu dem spezifischen Gewicht in demselben graphischen Felde zur Anschauung bringen. Herr Professor Lothar v. Meyer hat dieses Verfahren, wie er mir mitzuteilen die Freundlichkeit hatte, schon vor Jahren für sich angewandt. — Auch der Grundgedanke in dem „periodischen" System der Grundstoffe von Mendelejeff und Lothar Meyer ist ein graphischer, da jedem einzelnen Grundstoff in dem Gesamtgebiet, in der Tafel der Grundstoffe, ein bestimmter Ort angewiesen wird. Das System der Anordnung beruht zum guten Teil auf der Natur der Oxyde.

Das Verfahren des „graphochemischen Rechnens" führt zu einer ähnlichen Anordnung, die jedoch auch in gewissen Richtungen erhebliche Unterschiede gegen das sogen.[2]) periodische System zeigt, und es fallen manche Einwendungen, die gegen das letztere gemacht worden sind, bei der neuen Anordnung fort. Als das Hauptziel dieser Mitteilung braucht man jedoch, wenn man will, nicht die neue Anordnung, sondern die weitere Ausbildung und Verallgemeinerung des graphochemischen Rechnens anzusehen.

---

[1]) Nickel, Deutsche Chemiker-Zeitung 1893, 8, 25.

[2]) Nickel, Naturwissenschaftl. Wochenschrift 1891, 6, 528.

§ 2. Die prozentische Zusammensetzung der Oxyde.

Wenn E das Symbol des Elementes ist, so lässt sich das Symbol aller Oxyde schreiben in der Form:

$$E_a O_b.$$

Da es für die prozentische Zusammensetzung nicht auf die absoluten Werte von a und b ankommt, sondern nur auf ihr Verhältnis, so können wir den Ausdruck durch a dividieren und schreiben:

$$E_1 O_{b:a} \text{ oder einfacher } E_1 O_n.$$

Den Wert n bezeichnen wir der Bequemlichkeit halber als Sauerstoffdurchschnitt. Dieser Begriff ersetzt den der Wertigkeit, ist aber scharf definiert, was bei der Wertigkeit nicht der Fall ist, die je nach der Auffassung über die Struktur der (anorganischen) Verbindungen sich verschieden ergiebt.

Wenn x die Prozente Sauerstoff bedeutet und p das Atomgewicht des Elementes, so gilt die Gleichung

$$\frac{p}{16n} = \frac{100 - x}{x}.$$

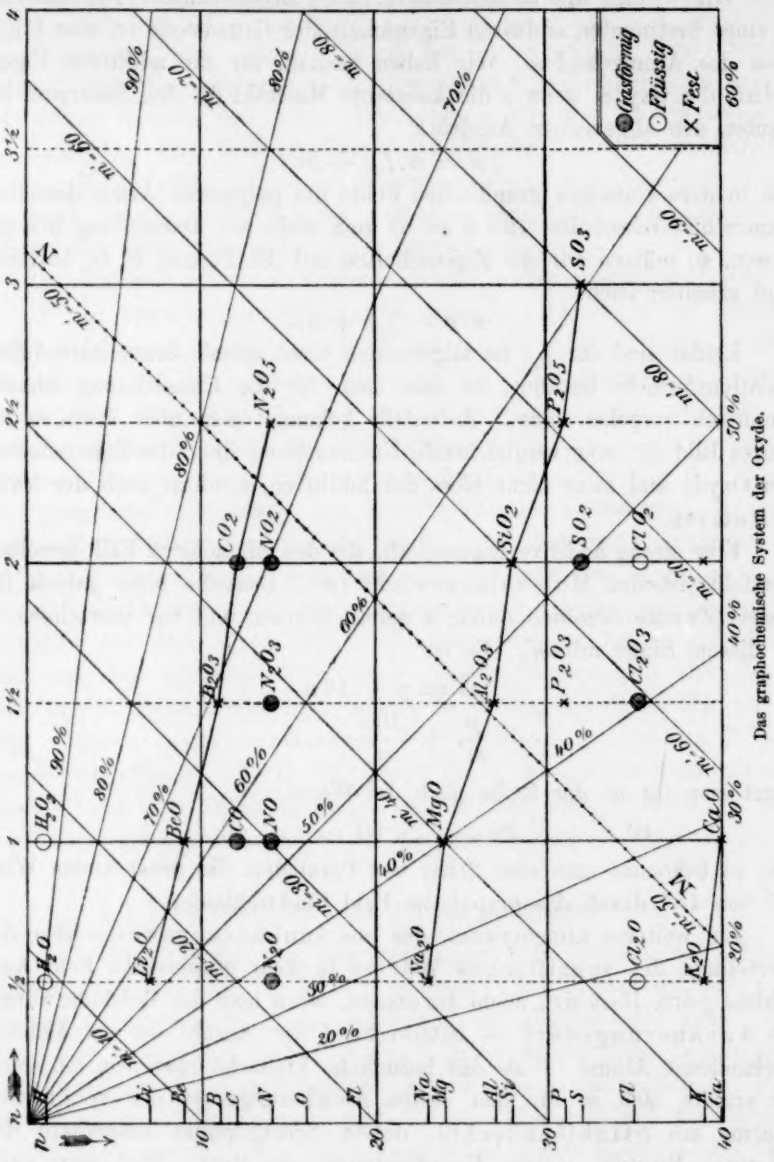
Es handelt sich hier um die Beziehung von 3 Veränderlichen, die sich in einem einfachen graphischen Felde wiedergeben lassen. Die Oxyde der Grundstoffe werden dabei dargestellt durch ein System von Punkten.

Zu Axenwerten wählt man am besten die Werte p und n, bezw. $16n$. Setzt man für x der Reihe nach die Werte ... 15 ... 20 ... 30 ...., so bekommt man bei der graphischen Darstellung der Gleichung ein Strahlenbüschel, das vom Nullpunkt des graphischen Feldes ausgeht. In der nebenstehenden Zeichnung ist nur der erste Teil der Grundstoffe (bis Ca) berücksichtigt worden, weil bei der Berücksichtigung aller Grundstoffe auf dem gegebenen Raum die Deutlichkeit der Darstellung leiden würde. Zur Erläuterung des Grundgedankens ist die Zeichnung vollständig ausreichend.

Für die Einzeichnung des Strahlenbüschels empfiehlt es sich, wie eine geometrische Betrachtung leicht ergiebt, die Linie MN zu benutzen, die auf den beiden Axen je 50 absolute Zeicheneinheiten abschneidet. Durch die aufgetragene Skala ist (durch entsprechendes Anlegen eines Lineals) ein Fortschreiten von Prozent zu Prozent möglich. Die halben Einheiten lassen sich noch durch Abschätzung bestimmen.

§ 3. Die Eigenschaften der Oxyde.

Die physikalischen Eigenschaften der Oxyde lassen sich ebenso wie die prozentische Zusammensetzung durch Liniensysteme bezw. durch



gleichartige Zeichen in dem graphischen Felde zur Darstellung bringen. So ist z. B. der Aggregatzustand der Oxyde (bei 15°) durch besondere Zeichen hervorgehoben, die in der Tafel erklärt sind.

Wir wenden uns zu den additiven[1]) Eigenschaften. Die Masszahl e einer bestimmten additiven Eigenschaft der Grundstoffe ist eine Funktion des Atomgewichts. Wir haben deshalb für die additiven Eigenschaft der Oxyde, wenn c die konstante Masszahl für den Sauerstoff bedeutet, den allgemeinen Ausdruck

$$e = a \cdot f_{(p)} + bc.$$

Da in dem einfachen graphischen Felde die polymeren Arten desselben Sauerstoffdurchschnitts ($b : a = n$) sich nicht zur Darstellung bringen lassen, so müssen wir die Eigenschaften auf die Formel $E_1 O_n$ beziehen und erhalten leicht

$$e : a = f_{(p)} + nc.$$

Leider sind für $f_{(p)}$ im allgemeinen nicht einmal brauchbare Interpolationsformeln bekannt, so dass man für die Einzeichnung zumeist empirisch vorgehen muss. Jedenfalls bekommt man aber auch so ein klares Bild für eine vergleichende Untersuchung über die Eigenschaften der Oxyde und zwar nicht bloss der additiven, sondern auch der konstitutiven.

Eine streng additive Eigenschaft, die den einfachsten Fall derselben vorstellt, ist das Molekulargewicht (m). Dasselbe muss jedoch für unsere Zwecke eventuell durch a geteilt werden, und wir bezeichnen es in diesem Sinne mit m'. Es ist

$$m' = p + 16n$$

$$\frac{p}{m'} + \frac{16n}{m'} = 1.$$

Setzt man für m' der Reihe nach die Werte

10 . . . . . 20 . . . . . 30 . . . . . 40 . . . . .

ein, so bekommt man eine Schar von Parallelen, die unter einem Winkel von 45° durch das graphische Feld hindurchlaufen.

Ein weiteres Liniensystem, das uns annäherungsweise über die Verteilung der spezifischen Wärme in dem graphischen Feld Aufschluss giebt, lässt sich leicht berechnen, wenn man die Molekularwärme als Annäherungswert — entsprechend der Anzahl der im Molekül vorhandenen Atome — als das bezügliche Vielfache etwa von 6·6 setzt. Es ergiebt sich so für den ersten Annäherungswert der spezifischen Wärme ein Strahlenbüschel, dessen Scheitelpunkt ausserhalb des positiven Viertels unseres Koordinatensystems liegt. Will man auch diesen Linienverband noch in die Zeichnung eintragen, so empfiehlt es sich der Deutlichkeit wegen das Hilfsmittel der Farben heranzuziehen.

[1]) Ostwald, Grundriss der allgem. Chemie (2. Aufl.), S. 37.

§ 4. Vergleiche mit dem periodischen System.

Diejenigen Oxyde, die den Platz der Grundstoffe in dem „periodischen" System bestimmen, sind in unserem graphischen Felde durch besondere Linien verbunden. Wir erhalten dadurch im wesentlichen die Anordnung der Grundstoffe (in Oxydform), die der bekannten Lothar Meyerschen Tafel der Grundstoffe des periodischen Systems zu Grunde liegt und die bei der Aufrollung der Tafel einen Linienzug ergiebt, der einer Schraubenlinie ähnlich ist.

Im Unterschiede zu dem periodischen System lassen sich jedoch bei der im vorstehenden befolgten Anordnung alle Oxyde der Grundstoffe unterbringen. Jeder Grundstoff hat bei der hier befolgten Anordnung eine ganze Reihe zur Verfügung, bei dem periodischen System dagegen nur einen Punkt. Bei der früheren Anordnung ist man in manchen Fällen genötigt, um den Schematismus einheitlich durchführen zu können, Oxyde in den Vordergrund zu stellen, die der Natur der bezüglichen Grundstoffe bei den Temperaturverhältnissen, die der gesamten Betrachtung zu Grunde liegen, nur gezwungen entsprechen. Zu einer bessern Einsicht wird man vielleicht erst dann kommen, wenn man für alle Oxyde ihre Dissociationstemperaturen kennt und die Masszahllinien derselben in das graphische Feld eintragen kann. Jedenfalls kann man bei der neuen Anordnung manche Oxydgruppen und damit auch manche Grundstoffgruppen wieder herstellen, die durch das periodische System „auseinandergerissen" werden. So bilden z. B. die Sesquioxyde Mn_2O_3, Fe_2O_3, Ni_2O_3 und Co_2O_3 in der erweitert zu denkenden Tafel eine natürliche Reihe, zu der man auch noch Cr_2O_3 und das weiter entfernt stehende Al_2O_3 hinzuziehen kann.

§ 5. Die Graphochemie der Oxydkombinationen.

Die Säuren, Basen und Oxysalze lassen sich auffassen als Oxydkombinationen, und wir können deshalb jeder dieser Verbindungen, überhaupt jeder oxydischen Verbindung im allgemeinsten Sinne des Wortes in einem und demselben graphischen Felde einen bestimmten Platz anweisen. Es genügt zunächst sich dies an einem einfacheren Fall klar zu machen. Es seien E' und E'' zwei Elemente mit den Atomgewichten p' und p''. Die Verbindung V sei gleich $E'_{a'}O_{b'} + E''_{a''}O_{b''}$. Das ergiebt die Molekularformel $E'_{a'}E''_{a''}O_{b'+b''}$. Entsprechend ist $E'O_{n'} + E''O_{n''} = E'E''O_{n'+n''}$.

Wenn wir zunächst den Sauerstoffgehalt der in Rede stehenden Verbindung V ins Auge fassen, so können wir offenbar in der reduzierten

Formel an Stelle von $E'E'$ auch das rechnerische Durchschnittselement D mit dem Atomgewicht $p' + p'' : 2$ einführen, dessen Sauerstoffdurchschnitt natürlich gleich $n' + n'' : 2$ ist. Um den Ort der Verbindung V zu finden, brauchen wir nur die Strecke zu halbieren, deren Endpunkte die graphischen Orte der beiden Ausgangsoxyde sind.

Als Zahlenbeispiel mag die Verbindung $CaCO_3 = CaO + CO_2$ gelten, bei der die Kontrolle und die Erläuterung für die Richtigkeit der Betrachtung infolge des Molekulargewichts 100 sehr bequem ist. Für den kohlensauren Kalk ist der Sauerstoffdurchschnitt $3 : 2 = 1{\cdot}5$; das „mittlere" Atomgewicht ist $40 + 12 : 2 = 26$. Der graphische Ort von $CaCO_3$ fällt gerade auf den Punkt 48 der Skala für das Strahlenbüschel — entsprechend den 48 % Sauerstoff des Calciumkarbonats. Diese Art der Angabe der prozentischen Zusammensetzung ist zwar nicht üblich. Gewöhnlich giebt man die Prozente CaO und CO_2 an. Der Übergang zu dieser Art der Angabe lässt sich natürlich dadurch bewerkstelligen, dass man die Prozente Sauerstoff und Nichtsauerstoff in dem entsprechenden Zahlenverhältnis teilt und die zusammengehörigen Teilwerte addiert. —

Die Tafel giebt ferner für $CaCO_3$ den Wert $m' = 50$ an, das Molekulargewicht ist also $2 \times 50 = 100$.

Es bleibt uns jetzt nur noch übrig, den Übergang von der einfachsten Oxydkombination zu jedem beliebigen Oxydpolynom, etwa zu einem komplizierter zusammengesetzten Silikatmineral, zu erörtern. Das allgemeine Symbol des Oxydpolynoms sei

$$\alpha E'_{a'} O_{b'} + \beta E''_{a''} O_{b''} + \gamma E'''_{a'''} O_{b'''} + \cdots\cdots$$

Die Atomgewichte der Elemente E', E'', E''' .... seien entsprechend p', p'', p''' ..., dann wird das mittlere Atomgewicht des Polynoms ausgedrückt durch den Bruch

$$\frac{\alpha a' p' + \beta a'' p'' + \gamma a''' p''' + \cdots\cdots}{\alpha a' + \beta a'' + \gamma a''' \cdots\cdots\cdots}$$

und der Sauerstoffdurchschnitt durch den Bruch

$$\frac{\alpha b' + \beta b'' + \gamma b''' + \cdots\cdots}{\alpha a' + \beta a'' + \gamma a''' + \cdots\cdots}.$$

So ergiebt sich z. B. für den verhältnismässig noch einfach zusammengesetzten Anorthit CaO, Al_2O_3, $2SiO_2$ das mittlere Atomgewicht $= 30$ und der Sauerstoffdurchschnitt $= 1{\cdot}6$.

Man kann natürlich die Rechnung, die in den obigen Formeln zum Ausdruck kommt, zum Teil sehr bequem graphisch ausführen, indem man zunächst die Strecke zwischen den beiden Orten zweier Oxyde ent-

sprechend teilt, dann den Teilungspunkt mit dem Ort für das dritte Oxyd verbindet, wiederum entsprechend teilt und so weiter fortfährt. — Für den Anorthit z. B. können wir zunächst die Strecke zwischen den Orten für Al_2O_3 und SiO_2 halbieren, da sich der Sauerstoffdurchschnitt für die Kombination $Al_2O_3 + 2SiO_2$ leicht zu $1^3/_4$ ergiebt. Der Ort für Anorthit muss auf der Verbindungslinie dieses Mittelpunktes mit dem Ort für CaO liegen. Da der Sauerstoffdurchschnitt des Anorthitmoleküls ebenfalls schnell zu berechnen ist, so wird dadurch auch leicht der gesuchte Ort auf der Verbindungslinie gefunden.

§ 6. Der Sauerstoffdurchschnitt und der Isomorphismus.

Der Sauerstoffdurchschnitt ersetzt bis zu einem gewissen Grade den Begriff der Wertigkeit. Es ist nun interessant, dass man verschiedentlich bei Zugrundelegung des Sauerstoffdurchschnitts ohne weiteres über gewisse Schwierigkeiten hinwegkommt, die der üblichen Erklärung des Isomorphismus in gewissen Fällen entgegenstehen. Ein Beispiel dafür ist der Isomorphismus von Kalkspat $CaCO_3$ und Natronsalpeter $NaNO_3$. Die Strukturformeln beider Verbindungen auf Grund der Wertigkeit sind durchaus verschieden; der Sauerstoffdurchschnitt ist dagegen in beiden Fällen 1·5. Man hat bereits früher darauf hingewiesen, dass die Summe der Wertigkeiten des Nichtsauerstoffs in beiden Fällen gleich ist ($2 + 4 = 1 + 5$). Vergl. Naumann, Mineralogie, 11. Aufl., S. 201, Anmerkung 1.

Als weiteres Beispiel mögen noch angeführt werden Albit $Na_2Al_2Si_6O_{16}$ und Anorthit $CaAl_2Si_2O_8$ (bezw. $Ca_2Al_4Si_4O_{16}$), die beide denselben Sauerstoffdurchschnitt 1·6 ergeben, während ihre Strukturformeln kaum in Einklang zu bringen sind. Vergleicht man die wichtigsten, besser untersuchten Gruppen isomorpher Silicate, so findet man für jede derselben einen konstanten oder seltener einen nur fast konstanten Sauerstoffdurchschnitt. In der Desmingruppe ist dies jedoch nicht der Fall, wenn man der Betrachtung des Isomorphismus die von Fresenius aufgestellten Formeln zu Grunde legt.

Nach den angeführten Ergebnissen erscheint der Sauerstoffdurchschnitt, der durch das graphochemische Rechnen erfordert wurde, auch in krystallographischer Beziehung der weiteren Beachtung wert zu sein.

Zur Theorie der Flüssigkeiten und Gase.

Von

Dr. **G. Bakker** in Schiedam.

Bei seinen Untersuchungen über die Kapillarität fand Gauss für die potentielle Energie einer Flüssigkeit, die von der Wirkung der Schwerkraft auf ihre einzelnen Teile, der Attraktion ihrer einzelnen Teilchen aufeinander, der Attraktion der Teilchen eines festen Körpers auf ihre Teilchen herrührt, die fundamentale Formel

$$g\int z d\tau + \tfrac{1}{2}\int\varrho d\tau\int\varrho' d\tau'\,\varphi\,(d\tau,\,d\tau') + \int\varrho d\tau\int P dT\,\Phi(d\tau dT).$$

Hierin ist $d\tau$ oder $d\tau'$ ein Element der Flüssigkeit, dT ein solches des festen Körpers, z bedeutet die Höhe des Elementes $d\tau$ über einer festen Horizontalebene, ϱ die Dichte der Flüssigkeit in dem Element $d\tau$, ϱ' die in dem Element $d\tau'$, P die Dichte des festen Körpers in dem Element dT. Setzt man noch die Entfernungen $d\tau$, $d\tau'$ und $d\tau$, dT bezüglich gleich r und R, so sind

$$\varphi\,(d\tau\;d\tau') = \int_r^{\delta_1} f(r)\,dr \qquad\qquad \Phi(d\tau\;dT) = \int_R^{\Delta_1} F(r)\,dr$$

die Potentialfunktionen der Kraftwirkungen zweier Flüssigkeitselemente aufeinander, bezüglich der eines Elementes des festen Körpers auf ein solches der Flüssigkeit. Die Grenzen δ_1 und Δ_1 sind so gewählt, dass für sie die Potentiale verschwinden. Das zweite Glied ist die potentielle Energie der Flüssigkeit auf sich selbst.

Gauss transformiert nun den Ausdruck des Selbstpotentials der Flüssigkeit in die Summe dreier Glieder. Durch eine strenge Analyse beweist nun Gauss, dass eines der drei Glieder (ein Flächenintegral), wenn die potentielle Energie durch Molekularkräfte verursacht wird, gegen die anderen Grössen von ganz verschwindender Bedeutung ist. Die zwei übrigen Glieder sind resp. von der Form $-A\varrho^2\tau$ und $B\varrho^2 s$, wobei A und B nur abhängen von den Kraftwirkungen zweier Flüssigkeitselemente aufeinander. Hierbei bedeutet τ das Volumen und s die Oberfläche. Nennen wir nun v das Volum der Flüssigkeit und S ihre Oberfläche, so hat man deshalb für die potentielle Energie

$V = -A\varrho^2 v + B\varrho^2 s$ oder allgemeiner $V = C - A\varrho^2 v + B\varrho^2 s$.

Der Koëffizient $B\varrho^2$ ist die Grösse H aus der Theorie der Kapillarität. Der Ausdruck wird also

$$V = C - A\varrho^2 v + HS.$$

Wie ich in meiner Arbeit über die Theorie der Flüssigkeiten und Dämpfe berechnet habe[1]), darf man die Grösse HS vernachlässigen gegenüber der Grösse $-A\varrho^2 v$. Man kann deshalb schreiben:

$$V = C - A\varrho^2 v$$

oder für die Masseinheit $V = C - \frac{A}{v}$.

Die Anschauungen von Gauss sind rein hydrostatischer Natur; die Temperatur wird nicht betrachtet, obige Formel gilt deshalb für eine bestimmte Temperatur und C und A können Temperaturfunktionen sein. Setzt man weiter voraus, dass die kinetische Energie einer Flüssigkeit eine blosse Temperaturfunktion ist, so hat man auch:

$$\varepsilon = C - \frac{A}{v},$$

wobei ε die ganze Energie darstellt. Weil die Betrachtungen von Gauss nur voraussetzen, dass der Druck p ein Skalar ist, so gilt der Ausdruck für ε auch für Gase und Dämpfe.

Betrachten wir nun die Sache von einem thermodynamischen Gesichtspunkte.

Im allgemeinen hat man für die Zunahme der Energie:

$$d\varepsilon = k\,dT + T\int\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v dv\,.\,dT + \left[T\left(\frac{dp}{dT}\right) - p\right] dv.$$

Wie folgt kann man z. B. diesen Ausdruck ableiten:

$$\partial\varepsilon = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial v}\right)_T dv = c_v\,dT + \left[T\left(\frac{dp}{dT}\right) - p\right] dv \qquad \text{(I)}$$

und weil $d\varepsilon$ eine totale Differential ist (wir denken an umkehrbare Änderungen):

$$\left(\frac{dc_v}{dv}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \qquad \text{oder} \qquad c_v = k + \int T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v dv \qquad \text{(II)}$$

wobei k eine Temperaturfunktion darstellt.

Durch Substitution dieses Ausdrucks für c_v in (I) erhält man:

$$d\varepsilon = k\,dT + \int T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v dv\,.\,dT + \left[T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v - p\right] dv.$$

---

[1]) Beiblätter zu den Ann. der Physik u. Chemie **13**, 371 und diese Zeitschr. **10**, 5.

Wie man leicht bemerkt, bilden die zwei letzten Formen die totalen Differentiale: $d\int\left[T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v - p\right]dv$.

Den Druck in einer Flüssigkeit, einem Gase oder in einem Dampf, kann man auffassen als die Differenz zwischen einem thermischen Druck und der Kohäsion oder dem Molekulardruck. Auch für eine Flüssigkeit muss die Zustandsgleichung der algebraische Ausdruck für diese Thatsache sein. Ist weiter der thermische Druck der absoluten Temperatur proportional, so hat man für die Zustandsgleichung einer Flüssigkeit

$$p = Tf(v) - K, \quad K \text{ ist der Molekulardruck.}$$

Nun ist

$$d\varepsilon = kdT + d\int\left[T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v - p\right]dv \text{ und } T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v - p = K - T\left(\frac{dK}{dT}\right)_v$$

deshalb

$$d\varepsilon = kdT + d\int\left[K - T\left(\frac{dK}{dT}\right)_v\right]dv \qquad \text{(II)}$$

oder

$$\varepsilon = \int kdT + \int_{V_0}^{V}\left[K - T\left(\frac{dK}{dT}\right)_v\right]dv + \text{Konstante.}$$

Van der Waals giebt für die Formel des Molekulardrucks: $K = \frac{a}{v^2}$, wobei a im allgemeinen eine Temperaturfunktion ist.

Nun ist $\varepsilon = \int kdT + \left[a - T\left(\frac{da}{dT}\right)\right]\left(\frac{1}{v_0} - \frac{1}{v}\right) + \text{Konstante}$

und da man v_0 so gross nehmen kann wie man will

$$\varepsilon = \int kdT - \left[a - T\frac{da}{dT}\right]\frac{1}{v} + \text{Konstante.}$$

Nun ist $\int kdT +$ Konstante eine Temperaturfunktion und man gelangt zurück auf die Formel von Gauss

$$\varepsilon = C - \frac{A}{v}.$$

Die Beziehung zwischen der Konstante (Temperaturfunktion) A von Gauss und der Temperaturfunktion von van der Waals wird nun:

$$A = a - T\frac{da}{dT}. \qquad \text{(III)}$$

Die Beziehung III kann man auch wie folgt ableiten:

$$\varepsilon = C - \frac{A}{v} \quad \text{oder} \quad \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial v}\right)_T = \frac{A}{v^2}$$

$$p = Tf(v) - \frac{a}{v^2} \quad \text{oder} \quad \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v - p = \frac{a - T\frac{da}{dT}}{v^2}$$

das giebt

$$A = a - T\frac{da}{dT}. \qquad \text{(IV)}$$

Umgekehrt kann man auch a aus A ableiten, denn die Differentialgleichung $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v - p$ giebt durch Integration:

$$p = T\varphi(v) + T\int_{T_0}^{T} \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dT = T\varphi(v) + T\int_{T_0}^{T} \frac{A}{T^2 v^2}\, dT =$$

$$= T\varphi(v) + T\int_{T_0}^{T} \frac{A\,dT}{T^2} \cdot \frac{1}{v^2}.$$

Ist nun die Zustandsgleichung von der Form $p = Tf(v) - \frac{a}{v^2}$, so folgt:

$$\varphi(v) = f(v) \quad \text{und} \quad a = -T\int_{T_0}^{T} \frac{A\,dT}{T^2}.$$

($T_0 = \infty$, weil für $T = T_0$ $p = Tf(v)$ werden muss.)[1])

Ist A konstant, so hat man

$$a = -AT\int_{T_0}^{T} \frac{dT}{T^2} = AT\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\infty}\right) = A,$$

und deshalb auch $a =$ konstant. Umgekehrt sieht man aus Gleichung (IV): $A = a - T\frac{da}{dT}$, dass für $a =$ konstant auch A konstant wird.

Die Bedeutung der Grösse A für die Verdampfungswärme habe ich in meiner Arbeit über die „Theorie der Flüssigkeiten und Dämpfe", (1888), nachgewiesen. Sie ist das Verhältnis zwischen der inneren Verdampfungswärme und die Differenz zwischen den Densitäten der Flüssigkeit und des Dampfes[2]).

---

[1]) In einer späteren Abhandlung komme ich hierauf zurück.

[2]) Beiblätter zu den Ann. d. Physik und Chemie **13**, 371. — Mathias „Chaleur de vaporisation des gaz liquéfiés" S. 53, 62 u. 63. — K. Fuchs in seiner Arbeit: „Ein neues Element der Verdampfungswärme". Exners Repert. **26**, 345 bis 349. 1890 berührt meine Arbeit nicht. Das neue Element ist die Grösse A und nicht a (Fuchs bedient sich des Buchstaben c statt a).

Gilt für den Molekulardruck die Formel von van der Waals:

$$K = \frac{a e^{1-\frac{T}{T_k}}}{v^2},$$

wobei a nun eine Konstante und keine Temperaturfunktion darstellt,

so ist: $$\left(\frac{dK}{dT}\right)_v = -\frac{a e^{1-\frac{T}{T_k}}}{v^2} \cdot \frac{1}{T_k}$$

und $$\frac{K - T\left(\frac{dK}{dT}\right)_v}{K} = \frac{T + T_k}{T_k} = \frac{A}{a}.$$

Denn $$\frac{K - T\left(\frac{dK}{dT}\right)_v}{K} = \frac{\frac{a - T\frac{da}{dT}}{v^2}}{\frac{a}{v^2}} = \frac{a - T\frac{da}{dT}}{a}$$

und das ist kraft der Beziehung IV: $\frac{A}{a}$.

Bei der kritischen Temperatur ist $T = T_k$, und deshalb hat man bei der kritischen Temperatur: $A = 2a$.

In meiner Bemerkung über den Molekulardruck [1]) habe ich für das Verhältnis zwischen der Arbeit um isothermisch die Moleküle voneinander zu entfernen (die Kohäsion zu überwinden) und der als „innere molekulare Energie“ aufgenommenen Arbeit den Ausdruck

$$-\frac{T}{K}\left(\frac{dK}{dT}\right)_v$$

gefunden.

Für das Verhältnis zwischen der ganzen isothermisch aufgenommenen Energie und der Arbeit, um isothermisch die Molekeln voneinander zu entfernen, würde man gefunden haben;

$$\frac{K - T\left(\frac{dK}{dT}\right)_v}{K} = \frac{a - T\frac{da}{dT}}{a} = \frac{A}{a} = \frac{\text{Konstante von Gauss}}{\text{Konstante von van der Waals}}.$$

Das Verhältnis zwischen der als „innere molekulare Energie“ aufgenommenen Wärme und der Arbeit, um die Molekeln voneinander zu entfernen oder

---

[1]) Diese Zeitschr. 12, 2.

$$-\frac{T}{K}\left(\frac{dK}{dT}\right)_v \text{ wird, wenn } K = \frac{ae^{1-\frac{T}{T_k}}}{v^2}$$

$$-\frac{T}{K}\left(\frac{dK}{dT}\right)_v = \frac{T}{T_k}$$

und wir haben also:

Bei der kritischen Temperatur, wenn die Änderung längs der kritischen Isotherme stattfindet, ist die Arbeit, um die Molekeln voneinander zu entfernen, der als „inneren molekularen Energie" aufgenommenen Arbeit gleich.

Für höhere Temperaturen als die kritische ist die Arbeit der inneren molekularen Energie grösser und für niedrigere Temperaturen ist die Arbeit, um die Molekeln voneinander zu entfernen, die grössere. Die kritische Temperatur bildet deshalb eine Übergangstemperatur.

(Kraft der Formel für den Molekulardruck von Clausius würde Gleichheit bei jeder Temperatur bestehen, wie ich gezeigt habe.)

Im letzten Abschnitt meiner Arbeit über die Theorie der Flüssigkeiten und Dämpfe[1]) habe ich bei der Berechnung der Absorptionswärme für zwei Flüssigkeiten, welche sich ohne chemische Einwirkung miteinander homogen mengen, für die potentielle Energie des Gemenges gefunden:

$$-2\pi\psi_1(\mu_1)\frac{p_1^2}{v_1+v_2-u} \quad -4\pi\psi_3\left(\frac{\mu_1+\mu_2}{2}\right)\frac{p_1p_2}{v_1+v_2-u}$$

$$-2\pi\psi_2(\mu_2)\frac{p_2^2}{v_1+v_2-u}.$$

ψ ist die bekannte Funktion von Gauss und die Indices 1, 2 und 3 beziehen sich resp. auf die Wirkung zweier Molekeln der ersten, zweier Molekeln der zweiten Flüssigkeit und auf die Wirkung von einem Molekül der ersten auf ein Molekül der zweiten Flüssigkeit; μ_1 und μ_2 sind die „Diameter" der Molekeln, p_1 und p_2 die Gewichte der beiden Flüssigkeiten, v_1 und v_2 ihre Volumina von der Mengung, u die Kontraktion. Die potentielle Energie ist 0, wenn die Moleküle sich ausser ihrer Wirkungssphäre befinden.

Ist die ganze Menge eine Gewichtseinheit, $p_1 = 1-x$ und $p_2 = x$, so ist deshalb die potentielle Energie von der Form:

$$V = D - \frac{A(1-x)^2 + 2B(1-x)x + Cx^2}{v},$$

[1]) Beiblätter zu den Ann. der Physik und Chemie 13, 371.

wenn v das spezifische Volum des Gemenges darstellt. Im allgemeinen sind aber A, B, C und D Temperaturfunktionen; für eine bestimmte Temperatur Konstanten.

Für unveränderliche x haben wir:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v - p,$$

denn x ist eine Konstante und weiter ist der Zustand bestimmt durch die zwei Parameter p und T. Das giebt wieder

$$p = Tf(v) + T\int \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dT;$$

$f(v)$ ändert sich mit x. Man würde $f(v\,x)$ schreiben können.

Ist die kinetische Energie eine blosse Temperaturfunktion, so ist auch

$$\varepsilon = D - \frac{A(1-x)^2 + 2B(1-x)x + Cx^2}{v}$$

oder $$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = \frac{A(1-x)^2 + 2Bx(1-x) + Cx^2}{v^2}$$ und

$$p = Tf(v) + T\int_{T_0}^{T} \frac{1}{T^2}\,\frac{A(1-x)^2 + 2Bx(1-x) + Cx^2}{v^2}\,dT =$$

$$= Tf(v) + \frac{T}{v^2}\int_{T_0}^{T} \frac{A(1-x)^2 + 2Bx(1-x) + Cx^2}{T^2}\,dT =$$

$$= Tf(v) - \frac{-T\int_{T_0}^{T}\frac{A}{T^2}dT.(1-x)^2 - T\int_{T_0}^{T}\frac{2B}{T^2}dT.(1-x)x - T\int_{T_0}^{T}\frac{C}{T^2}dT.x^2}{v^2}\ ^{1}).$$

Nennen wir

$$-T\int_{T_0}^{T}\frac{A\,dT}{T^2} = a_1 \quad -T\int_{T_0}^{T}\frac{2B\,dT}{T^2} = 2a_{12} \text{ und } -T\int_{T_0}^{T}\frac{C\,dT}{T^2} = a_2,$$

so erhalten wir:

$$p = Tf(v) - \frac{a_1(1-x)^2 + 2a_{12}(1-x)x + a_2x^2}{v^2}.$$

Wenn wir auch hier wieder annehmen, dass für konstante Densität und Zusammenstellung der thermische Druck der absoluten Temperatur

[1]) Für $T = T_0$ muss $p = Tf(v)$ werden, deshalb $T_0 = \infty$. In einer späteren Abhandlung komme ich hierauf zurück.

proportional ist, so giebt dieselbe Betrachtung wie oben für einen einheitlichen Stoff für den Molekulardruck

$$K = \frac{a_1(1-x)^2 + 2a_{12}(1-x)x + a_2 x^2}{v^2}$$

und das ist die Form, welche van der Waals in seiner „Molekulartheorie eines Körpers, der aus zwei verschiedenen Stoffen besteht", adoptiert.

Der Ausdruck für den Molekulardruck eines homogenen Gemisches von zwei Flüssigkeiten erscheint deshalb als eine Folge von der Form für die Energie solch eines Gemisches. Van der Waals nimmt Quantitäten $M_1(1-x)$ und $M_2 x$, wobei M_1 und M_2 zwei Zahlen, welche den Molekulargewichten beider Stoffe proportional sind. Obige Betrachtung leidet dadurch aber keine Änderung. Die Funktionen a_1, a_{12} und a_2 sind bei den Betrachtungen von van der Waals Konstanten, weil für das Gleichgewicht $T =$ konstant sein muss.

Sind A, B und C wirklich Konstanten, so hat man:

$$a_1 = -T\int_{T_0}^{T}\frac{A\,dT}{T^2} = AT\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\infty}\right) = A$$

und ebenso

$$a_{12} = B, \qquad a_2 = C,$$

Kehren wir wieder zurück zu einem einheitlichen Stoffe.

Für die Differentiale der aufgenommenen Wärme haben wir:

$$dQ = k\,dT + (K+p)\,dv - Td.\int\left(\frac{dK}{dT}\right)_v dv\,^{1})$$

oder, weil $K + p = Tf(v)$ ist

$$dQ = k\,dT + T\left\{f(v)dv - d\int\left(\frac{dK}{dT}\right)_v dv\right\} = k\,dT + T\,dz,$$

wenn wir $$f(v)dv - d\int\left(\frac{dK}{dT}\right)_v dv = dz$$ stellen.

Das ist die Formel von Clausius. $k\,dT$ ist die durch Clausius genannte „innere Wärme"[2]). $T\,dz$ nennt Clausius die Disgregationsänderung, und diese Grösse kann deshalb als die Summe von zwei Arbeiten betrachtet werden. Weiter ist $K\,dv$ die Arbeit, um die Molekeln voneinander zu entfernen, und $p\,dv$ die äussere Arbeit. Zusammen sind sie

---

[1]) Siehe Gleichung II.

[2]) Über die Anwendung des Satzes von der Äquivalenz der Verwandlungen auf die innere Arbeit von R. Clausius. Vorgetragen in der Züricher Naturforschenden Gesellschaft am 27. Januar 1862.

deshalb der ganzen Arbeit notwendig, um den Molekeln mehr Raum zu geben. Nun wird weiter die Dichte gemessen durch die Zahl der Molekeln in der Raumeinheit, und so würde man $(K+p)\,dv$ die Arbeit notwendig für Densitätsänderung nennen können. Der zweite Teil $-T\,d\int\left(\frac{dK}{dT}\right)_v dv$ dient zur Disgregationsänderung des Moleküls, als System auf sich selbst. Aus der Gleichung

$$dQ = k\,dT + (K+p)\,dv - T\,d\int\left(\frac{dK}{dT}\right)_v dv \qquad \text{folgt:}$$

$$\frac{dQ}{T} = d\eta = k\,\frac{dT}{T} + \frac{K+p}{T}\,dv - d\int\left(\frac{dK}{dT}\right)_v dv =$$

$$= k\,\frac{dT}{T} + f(v)dv - d\int\left(\frac{dK}{dT}\right)_v dv$$

und wir sehen, dass die Entropiedifferentiale aus drei totalen Differentialen besteht:

$K\frac{dT}{T}$ ist notwendig für die Änderung der kinetischen Energie,

$\frac{K+p}{T}\,dv$ ist notwendig für Densitätsänderungen und

$-d\int\left(\frac{dK}{dT}\right)_v dv$ giebt die Änderung der Disgregation des Moleküls.

Bemerkung: Aus der Integrationsgleichung der Gleichung

$$\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v - p \qquad p = T\varphi(v) + T\int_{T_0}^{T}\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial v}\right)_T dT$$

sieht man sofort, dass für ein Gas, für welches das Gesetz von Joule $\varepsilon = F(T)$ gilt, man haben muss $p = T\varphi(v)$. Gilt auch das Gesetz von Boyle-Mariotte $pv = \psi(T)$, so erhält man

$$v\varphi(v) = \frac{\psi(T)}{T} \text{ und deshalb konstant } = R$$

oder $\psi(T) = RT$ und $\varphi(v) = \frac{R}{v}$.

Die Gleichung wird also $pv = RT$. Das Gesetz von Gay-Lussac ist deshalb eine Folge der Gesetze von Boyle-Mariotte und Joule.

Referate.

66. Die Löslichkeit des Triphenylmethans in Benzol von C. E. Linebarger (Amer. Journ. **15**, 45—49. 1893). Bei niederer Temperatur krystallisiert aus der Lösung eine Doppelverbindung aus gleichen Molekeln beider Stoffe, deren kryohydratischer Punkt bei 3·9° liegt. Von da ab steigt die Löslichkeit langsam und geradlinig bis 37·5°, wo die Doppelverbindung zerfällt; darüber hinaus setzt sich die stark ansteigende Löslichkeitskurve des Triphenylmethans mit einem Winkel an. *W. O.*

---

67. Die Hydrate des Mangansulfats von C. E. Linebarger (Amer. Chem. Journ. **15**, 225—248. 1893). Es wurden 7 Hydrate von 1 bis 7 H^2O beobachtet, deren Löslichkeitsverhältnisse untersucht und durch Kurven dargestellt sind. Die Stabilitätsgebiete der Hydrate sind

7 H^2O	— 10° bis — 5°
6 „	— 8 „ + 8
5 „	8 „ 18
4 „	18 „ 30
3 „	30 „ 40
2 „	40 „ 57
1 „	57 „ 117
0 „	über 117°

doch überschneiden sich die Kurven vielfach. *W. O.*

---

68. Über die Bestimmung der Korrektion für den herausragenden Faden mittels eines Hilfsrohres von Ch. Ed. Guillaume (Zeitschr. für Instrumentenk. 1893, 155—156). Zu der auf den gleichen Gegenstand bezüglichen Arbeit von Mahlke (**11**, 694) macht der Verf. auf die Schwierigkeiten bei der Herstellung des zusammengesetzten Rohrs aufmerksam und betont, dass die einfache Röhre gerade die erforderliche Genauigkeit giebt; auch teilt er die entsprechenden einfachen Formeln mit. Bezüglich der Geschichte des Gegenstandes bemerkt er, dass das Verfahren 1777 in einem Bericht über Thermometrie an die Royal Society in London (Phil. Trans. 1777) erwähnt wird. *W. O.*

---

69. Beiträge zur Theorie des Sekundärelementes von F. Streintz (Wied. Ann. **49**, 564—582. 1893). Direkte Versuche hatten den Temperaturkoëffizienten des Akkumulators positiv ergeben. Mittels entsprechender Versuche im Eiskalorimeter konnte die lokale Wärme und daraus nach der bekannten Formel der Temperaturkoëffizient bestimmt werden. Auf diese Weise wurde er zu 345 und 326 $\times 10^{-6}$ erhalten, während die unmittelbare Messung des Koëffizienten 326 und 316 $\times 10^{-6}$ ergeben hatte. *W. O.*

---

70. Zur Kenntnis des Papaverinäthylbromids von A. Claus (Journ. für prakt. Chem. **47**, 523—531. 1893). Wird das Bromid mit geringen Mengen Alkali versetzt, so bleibt die Lösung farblos und klar, beim Überschuss schlägt sich ein gelber Körper nieder. In Äther ist die Base gleichfalls mit gelber Farbe löslich; sie geht aus der Lösung mit überschüssigem Alkali in den Äther über, aus letzterem aber wieder farblos in reines Wasser zurück.

Die Erscheinungen beruhen vermutlich darauf, dass die Base nicht stark dissociiert ist, und dass die nicht dissociierte Form gelb und in Äther löslich ist. Überschuss von Alkali drückt die Dissociation der Base zurück, in Äther ist sie gar nicht dissociiert. Eine eingehende Untersuchung, insbesondere der Leitfähigkeit, wäre von Interesse. *W. O.*

---

71. Über die Verdampfungswärme flüssigen Chlorwasserstoffs von R. Tsuruta (Phil. Mag. **35**, 435—438. 1893). Aus den Versuchen von Ansdell (Proc. Roy. Soc. **30**) über den Dampfdruck berechnet der Verf. nach bekannten Formeln die Verdampfungswärme und findet, dass sie erst zwischen 4° und 14° zunimmt, und von da ab wieder kleiner wird. Er zweifelt (wohl mit Recht), ob dieses Verhalten, für welches kein Beispiel weiter vorhanden ist, thatsächlich ist, und fordert zu neuen Versuchen auf. *W. O.*

---

72. Bemerkung über die Wirkung des Ersatzes von Sauerstoff durch Schwefel auf den Siede- und Schmelzpunkt von Verbindungen von Miss A. G. Earp (Phil. Mag. **35**, 458—462. 1893). Die Verf. findet folgende allgemein gültige Regel und belegt sie mit zahlreichen Beispielen:

„Der Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel in einer Verbindung erhöht stets den Siedepunkt, ausser wenn der Sauerstoff der Hydroxylgruppe durch Schwefel ersetzt wird, wo die entgegengesetzte Wirkung zu Tage tritt."

Für die Schmelzpunkte gilt eine ähnliche Regel, sie hat aber mancherlei Ausnahmen.

Der von der Verf. schliesslich erwähnte Einfluss der Symmetrie der Molekel auf die Erniedrigung des Siedepunktes ist schon bekannt. *W. O.*

---

73. Eine neue Tafel von Normalwellenlängen von H. A. Rowland (Phil. Mag. **36**, 49—75. 1893). Die langjährigen Messungen des Verf. sind zwischen den Wellenlängen 2153 und 7714 zusammengestellt. Die ausgedehnten Tabellen enthalten rund 1400 Linien, die sowohl im elektrischen Flammenbogen wie im Sonnenlicht gemessen sind. Diese Arbeit wird wohl für längere Zeit die Grundlage bilden, auf welche spektroskopische Messungen bezogen werden. *W. O.*

---

74. Über die Natur gewisser Lösungen und ein neues Mittel, sie zu untersuchen von C. Lea (Amer. Journ. of Sc. **45**, 478—488 und Phil. Mag. **36**, 88—98. 1893). Das von Herapath entdeckte Jodchininsulfat, welches als Salz die bekannten äusserst stark polarisierenden Krystalle bildet, liefert als freie Base keine solche. Der Verf. stellt eine alkoholische Lösung der letzteren durch Zersetzen des Sulfats mit Baryt her und benutzt sie zum Nachweis freier Schwefel-

säure in Salzen. Er findet solche nicht in den Vitriolen (ausser in Eisenvitriol, wo sie durch die Bildung von Oxydsalz entsteht), obwohl deren Lösungen Lackmus röten. Sesquisulfate geben die Reaktion, ebenso die Alaune mit Ausnahme von Chromalaun.

Die Meinung des Verf., dass durch seine Mittel in der That freie von gebundener Schwefelsäure unterschieden werden könne, ist offenbar irrig. Es handelt sich um chemische Gleichgewichte, wobei die sehr schwach basischen Eigenschaften der Chininbase massgebend sind. *W. O.*

---

75. Das Wärmediagramm (Entropie-Temperaturdiagramm) von R. Mollier (Verh. des Vereins z. Bef. des Gew. 1893, Heft 3, 33 S.). Es wird die insbesondere von Willard Gibbs ausgebildete Methode der Darstellung in den Koordinaten Temperatur und Entropie zunächst allgemein entwickelt und dann auf vollkommene Gase und gesättigte Dämpfe angewendet. Hierbei ergiebt sich Gelegenheit zu zeigen, wie eine Anzahl bisher analytisch abgeleiteter Beziehungen unmittelbar aus dem Diagramm abgelesen werden kann. Alsdann wird das Verfahren auf die Versuche von Regnault über gesättigte Dämpfe angewendet. Ein Anhang bringt Bemerkungen über diskontinuierliche Darstellungsweisen und das Wärme-Druck-Diagramm.

Wiewohl zunächst für Techniker verfasst, wird die Schrift auch dem Physiko-Chemiker von grossem Nutzen sein, indem sie ihn mit der graphischen Methode vertraut macht, welche sehr zum Schaden des wissenschaftlichen Fortschritts noch bei weitem nicht genügend Anwendung findet, wiewohl ihre Fruchtbarkeit sich aus verschiedenen, in dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeiten ersehen lässt. Insbesondere die bevorstehende Theorie der Lösungen endlicher Konzentrationen wird sich dieser Methoden mit Vorteil bedienen können. *W. O.*

---

76. Über eine Regel bezüglich der Zahl der gesättigten Lösungen bei Doppelsalzsystemen von W. Meyerhoffer (Wien. Ak. Ber. **102,** März 1893). Es werden die Möglichkeiten erörtert, welche für die Bildung gesättigter Lösungen der aus Äthylammoniumchlorid (A) und Kupferchlorid (C) entstehenden Doppelsalze $C + 2A$ und $5C + 2A$ theoretisch vorauszusehen sind. Der Verf. stellt die Regel auf: Existieren von zwei gleichionigen Salzen bei einer Temperatur n Doppelsalze, so bilden dieselben nebst ihren Komponenten mindestens $n + 1$ und höchstens $2n + 1$ gesättigte stabile Lösungen von verschiedener Zusammensetzung.

Indessen hat der Verf. später selbst bemerkt, dass diese Regel nicht ohne Ausnahmen ist, welche unter 0° auftreten. *W. O.*

---

77. Die Spektrochemie des Stickstoffs von J. W. Brühl (Ber. **26,** 806 bis 809. 1893). Gasförmiger Stickstoff hat die Atomrefraktion $R^2 = 2{\cdot}21$. Aus Ammoniak berechnet sich 2·50, aus Stickoxydul 2·77. Cyangas hat die Molekularrefraktion 12·32, während sich für $(CN)^2$ 10·80 berechnet. Phenyldimethylyprazol gab 53·67, berechnet 52·75. *W. O.*

---

78. Bestimmung der Temperatur des Dampfes aus einer siedenden Salzlösung von Joji Sakurai (Journ. of the Coll. of Sc., Imp. Univ. Japan **6**, I, 1—19. 1893). Die früher vielfach diskutierte Frage, bezüglich welcher gegenwärtig kaum noch Zweifel bestehen, wird historisch und experimentell behandelt. Bei der historischen Darstellung fehlen die neueren Versuche, insbesondere die von Kahlbaum; das experimentelle Ergebnis ist das bekannte und notwendige: dass die siedende Lösung und der Dampf gleiche Temperaturen haben. *W. O.*

---

79. Abänderung der Beckmannschen Siedemethode zur Bestimmung des Molekulargewichts gelöster Stoffe von Joji Sakurai (Journ. Imp. Univ. Japan **6**, I, 23—42. 1893). Der Inhalt der Arbeit ist bereits (**11**, 696) nach anderer Quelle mitgeteilt worden. *W. O.*

---

80. Ein einfacher Versuch zur chemischen Kinetik von K. Ireda (Journ. Imp. Univ. Japan **6**, I, 43—48. 1893). Der Versuch besteht in der Aufnahme von Sauerstoff aus Luft durch gelben Phosphor. Zwischen zwei ineinander gesteckten Probierröhren wird Phosphor geschmolzen; giesst man kaltes Wasser in die innere Röhre, so erhält man einen an dieser festsitzenden Hohlcylinder von Phosphor. Dieser Apparat wird in eine grosse mit Luft gefüllte Flasche gesetzt, die in Wasser gestellt wird, um ihre Temperatur konstant zu halten; ebenso wird durch einen Wasserstrom die Temperatur des Phosphors konstant erhalten. Ein Manometer giebt den Sauerstoffverbrauch an. Nach der Reaktionsgleichung erster Ordnung wurde eine recht gute Konstante erhalten; abgesehen von den ersten Ablesungen schwankt sie zwischen 324 und 350, wobei sie sehr regelmässig zunimmt, vermutlich infolge von Änderung der Phosphoroberfläche. Bei einem zweiten Versuch wurde der Druck konstant erhalten, und das verbrauchte Volum aus einem Wasserstandgefäss ersetzt; auch hier war die Konstante sehr gut. Als Reaktionsgleichung wurde im zweiten Falle $\frac{dx}{d\vartheta} = k\frac{A-x}{v} = k\frac{A-x}{v_v - x}$ angesetzt, welche $k = \frac{1}{\vartheta}\left(x + (v_v - A)\log\frac{A}{A-x}\right)$ ergiebt. *W. O.*

---

81. Über die Vorgänge an der Übergangsstelle eines elektrischen Stromes zwischen verschieden konzentrierten Lösungen von G. H. Zahn (Wied. Ann. **48**, 606—624. 1893). Die von Faraday entdeckte Ausscheidung von Hydroxyd an der Grenze zwischen konzentrierter und sehr verdünnter Magnesiumsulfatlösung wird eingehend untersucht. Es ergiebt sich, dass die Erscheinung sehr allgemein ist; bei Alkalisalzen zeigt sie sich in der Gestalt, dass an der Grenzstelle von konzentrierter und verdünnter Lösung alkalische Reaktion (gegen Methylorange) auftritt, wenn der Strom von ersterer zu letzterer geht. Beim umgekehrten Strom konnte auch Säure, jedoch weniger deutlich beobachtet werden. Bei der Diskussion konnte kataphorische Wirkung aufgeschlämmter Teilchen durch den letzteren Versuch ausgeschlossen werden (vergl. Kümmell, **11**, 128), und als Erklärung bleibt nur die Mitwirkung des Wassers übrig.

(In der That ergiebt sich diese leicht: der negative Strom wird in der verdünnten Lösung teilweise durch die vorhandenen Hydroxylionen des Wassers geführt, für welche an der Grenzstelle die Anionen des Salzes die Führung über-

nehmen; ebenso gehen an Stelle der Metallionen des Salzes beim Übergang in die verdünnte Lösung Wasserstoffionen weiter. Das Ergebnis ist ein Überschuss von Metall- und Hydroxylionen an der Grenzstelle, d. h. die Bildung der basischen Verbindung. Umgekehrt verhält es sich bei entgegengesetzter Stromrichtung. Diese Erklärung lässt sich gegenwärtig, wo die Dissociation des Wassers bekannt ist (**11**, 521 u. 829), sogar numerisch verfolgen. Ref.) *W. O.*

---

82. Über das Gesetz von Dulong und Petit von F. Richarz (Wied. Ann. **48**, 708—716. 1893). Der Verfasser gelangt zu den Resultaten von Boltzmann (Wien. Ak. Ber. **63**, 731. 1871) bezüglich der Ableitung des fraglichen Gesetzes aus der kinetischen Hypothese einfacher mittels des Virialsatzes, wobei es sich unter bestimmten annähernd zulässigen Voraussetzungen zunächst für die spezifischen Wärmen bei konstantem Volum ergiebt.

Bei der Diskussion der Abweichungen ergiebt sich, dass bei kleinen Atomgewichten verbunden mit kleinem Atomvolum solche zu erwarten sind, was mit der Erfahrung stimmt. Auch soll die Atomwärme im festen Zustande doppelt so gross wie in (einatomiger) Gasform sein, was für Quecksilber stimmt. Für andere Gase sind aber auch hier Ausnahmen vorhanden. *W. O.*

---

83. Über die Molekularrefraktion Stickstoff enthaltender Substanzen (Aldoxime und Ketoxime) von Ch. Trapesonzjanz (Ber. **26**, 1428—1433. 1893). Es wurden acht Verbindungen der genannten Art untersucht, woraus sich für die Gruppe NOH die Refraktion $R^2 = 6{\cdot}54$ und $R = 11{\cdot}07$ ergab. Aus $N = 2{\cdot}87$ $O = 1{\cdot}52$ und $H = 1{\cdot}05$ berechnet sich für die R^2-Formel 5·44, so dass eine starke Vermehrung von 1·10 gegen die gewöhnlichen Zahlen vorhanden ist. *W. O.*

---

84. Über die bei der freiwilligen Oxydation des Zinks entstehenden Wasserstoffsuperoxydmengen und über Verbrennungen durch Sauerstoff überhaupt von M. Traube (Ber. **26**, 1471—1476. 1893). Der Verf. hat früher wiederholt den Oxydationsvorgang der Metalle mit Sauerstoff und Wasser so aufgefasst, dass z. B. Zink zunächst giebt

$$Zn + 2H^2O + O^2 = Zn(OH)^2 + H^2O^2,$$

worauf das Zink sekundär auch das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt.

Durch Anwendung von Kalkmilch statt Wasser kann das gebildete Superoxyd alsbald in unlösliches Calciumhyperoxyd übergeführt und so der weiteren Zersetzung entzogen werden. Unter Anwendung von 3prozentiger Kalkmilch mit 1·5 % Kali, von der 500 ccm in einer Zwei-Liter-Flasche mit Quecksilber unter folgeweisem Zusatz von je 10—20 mg amalgamierten Zinks geschüttelt wurden, bis das anfangs zerteilte Quecksilber nach erfolgter Oxydation des Zinks wieder zusammengeflossen war, konnten 70—99 % der theoretischen Menge Superoxyd erhalten werden.

Der Verf. betont, dass die Oxydationen mit Vorliebe so erfolgen, dass die Sauerstoffmolekel nicht gespalten wird. *W. O.*

---

85. Über die Konstitution des Wasserstoffhyperoxyds und Ozons von M. Traube (Ber. **26**, 1476—1481. 1893). Der Verf. betont wiederholt, dass Wasserstoffsuperoxyd nicht durch Oxydation von Wasser, wohl aber durch Einwirkung von Wasserstoff auf molekularen Sauerstoff erhalten werde, und macht auf die reduzierenden Wirkungen desselben unter Bildung von molekularem Sauerstoff aufmerksam. Die oxydierenden Wirkungen sind gering; so werde neutrales Kaliumoxalat durch mehrstündiges Kochen mit Wasserstoffsuperoxyd nicht oxydiert, indem es sich hernach neutral gegen Lackmus zeigt.

In Bezug auf Ozon wird bemerkt, dass ihm nicht die symmetrische Ringformel zukommen könne, da bei Reaktionen ein Atom Sauerstoff sich anders verhalte, als die beiden anderen. (Doch wird z. B. bei der Einwirkung von Kalium auf Wasser auch nur ein Atom Wasserstoff verdrängt, ohne dass man daraus auf eine unsymmetrische Konstitution des Wassers schliessen dürfte. Ref.) *W. O.*

---

86. Zur Theorie der Beizfärbungen von C. Liebermann (Ber. **26**, 1574—1578. 1893). Es ist bekannt, dass die Anwesenheit zweier Hydroxyle in Orthostellung in Anthracenfarbstoffen und analogen Verbindungen die Eigenschaft, auf Beizen zu färben, hervorruft. Der Verf. weist darauf hin, dass die Beizen (meist) Hydroxyde mehrwertiger Metalle sind, und eine Art von Ringkondensation, wie sie den Orthoverbindungen eigentümlich ist, angenommen werden kann.

Der Ref. möchte dazu bemerken, dass als primäre Erscheinung der Beizefärbung die Bildung einer in höchstem Masse unlöslichen Verbindung zwischen Beize und Farbstoff als notwendig erscheint. Die Bemerkung des Verfassers würde darnach dahin zu deuten sein, dass den Verbindungen der beizenden Hydroxyde mit Orthoderivaten die Eigenschaft der Unlöslichkeit in beträchtlichem Masse zukommt. *W. O.*

---

87. Über die Diathermanität wässeriger Eisenoxydulsalzlösungen von R. Zsigmondy (Wied. Ann. **49**, 531—534. 1893). Ferrosalzlösungen zeigen eine besonders grosse Fähigkeit, ultrarote Strahlen zu absorbieren. Ziemlich farblos sind die Salze der Orthophosphorsäure und der Ameisensäure. Ferrisalze zeigen die Fähigkeit nicht.

Dieselbe Eigenschaft in noch höherem Grade zeigen Gläser, welche Eisenoxydul enthalten. Ein Glas mit 1% Eisenoxydul liess nur 0·72% der Wärme des Argandbrenners durch (gewöhnliches Glas 60%). *W. O.*

---

88. Herzsche Versuche in objektiver Darstellung und der Hochspannungsakkumulator von L. Zehnder (Wied. Ann. **49**, 549—563. 1893). Die Abhandlung enthält eine Reihe technischer Beobachtungen über die Wartung vielgliedriger Akkumulatoren. Das zerstörende Überkriechen der Schwefelsäure längs der Leitungen liess sich vollständig durch Einreiben mit Vaselin beseitigen. Auch wird die Anbringung von Ölisolatoren an den einzelnen Gefässen empfohlen.
W. O.

---

89. Über die optisch aktiven Zimtsäuredibromide von C. Liebermann und A. Hartmann (Ber. **26**, 829—833. 1893). Die Zerlegung mittels der Strychninsalze ergiebt + 67° als Maximalwert der rechten Drehung; die linke Säure ist bis — 65·7 gebracht worden. *W. O.*

---

90. Über optisch aktives Zimtsäuredichlorid von C. Liebermann und H. Finkenbeiner (Ber. **26**, 833—834. 1893). Auch das Dichlorid hat sich mittels Strychnin spalten lassen. Die rechte Säure ist bis 67·3° gebracht worden, die linke nur bis —44°. *W. O.*

---

91. Über die Erscheinungen der scheinbaren Verflüchtigung von P. Duhem (Ann. Soc. scient. de Bruxelles **17**, II. 12 S. 1893). Aus den Versuchen von Ditte ergiebt sich, dass bei der Wechselwirkung zwischen Selen und Wasserstoff die Menge des Selenwasserstoffs, entsprechend seiner negativen Bildungswärme, mit steigender Temperatur zunimmt. Zersetzt man aber Selenwasserstoff durch die Hitze, so erhält man oberhalb 300° zwar dieselben Gleichgewichtszustände, wie bei der Bildung; unterhalb 300° geht aber die Zersetzung nicht mehr (merklich) vor sich, sondern nur die Bildung, und es liegt da ein Gebiet scheinbarer oder falscher Gleichgewichte vor. Daraus ergiebt sich folgendes.

Kühlt man eine über 300° erhitzt gewesene Röhre mit Selenwasserstoff langsam ab, so ändert sich die Zusammensetzung bis bei 300°, von da ab nicht mehr, man erhält also stets das Gemisch, welches dem Gleichgewicht bei 300° entspricht. Hat die Röhre ungleiche Temperatur, von denen die höhere unter 300° ist, so bildet sich das Gemenge, welches der höheren Temperatur entspricht, da es sich im kälteren Teil nicht zersetzen kann. Ist dagegen die niedere Temperatur über 300°, so entsteht das Gemenge, welches der niederen Temperatur entspricht, da das Selen aus der heisseren Gegend durch die immer wiederholte Bildung von Selenwasserstoff fortgeführt wird. Ist endlich eine Temperatur unter, die andere über 300°, so bildet sich das Gemenge, welches der Temperatur 300° entspricht, da es sich in den kühleren Teilen bis dahin zersetzt, aber nicht weiter.

Auf diese Erscheinungen gründet der Verf. die Theorie der scheinbaren Verflüchtigungen, z. B. von Silicium durch Chlorsilicium und Fluorsilicium, des Rutheniums durch Sauerstoff u. s. w.

(Die Betrachtungen müssen nach Ansicht des Ref. dahin ergänzt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Zersetzung in den Gebieten unter 300° nicht null, sondern nur sehr klein ist, wodurch etwas verwickeltere Verhältnisse entstehen.) *W. O.*

---

92. Versuche über Suspensionen von G. Bodländer (Götting. Nachr. 1893, 267—276). Die Fähigkeit, aufgeschlemmtes Kaolin zum Absitzen zu bringen, kommt fast ausschliesslich Elektrolyten zu; Nichtelektrolyte, deren eine ganze Anzahl versucht wurde, sind ohne Wirkung. Die klärende Wirkung ist nicht proportional der Menge des Zusatzes, sondern es giebt einen Schwellenwert, von welchem ab der Zusatz erst wirksam wird. Da die Ermittelung dieses Wertes Schwierigkeit machte, so wurde die Menge ermittelt, durch deren Zusatz nach 90 Minuten der Kaolingehalt auf die Hälfte des ohne Zusatz stattfindenden gebracht wird.

Am stärksten wirkten die sauer reagierenden oder leicht hydrolytisch sich spaltenden Salze, Bleiacetat, Kupfersulfat, Silbernitrat, Kalialaun; dann kommen die Säuren nach abnehmender Stärke, die Basen, Neutralsalze, zuletzt Ammoniak. Doch war der Kaolin kalkhaltig; als er gereinigt wurde, wirkten Säuren am besten, ebenso Chlormagnesium, Bleiacetat, salzsaures Chinin, Chlormagnesium; viel schwächer Alkalisalze, Wein-, Phosphor-, Oxalsäure, Baryt; Natron wirkt ganz auffällig schwach. Essigsäure dagegen wie die starken Säuren.

Ein Zusammenhang mit der elektrischen Leitfähigkeit scheint vorzuliegen; jedoch mit erheblichen Ausnahmen. *W. O.*

---

93. Über den Vortrag der anorganischen Chemie nach dem natürlichen System der Elemente von L. Meyer (Ber. **26**, 1230—1250. 1893). Die vorliegende Arbeit gehört zu den von der chemischen Gesellschaft veranstalteten „zusammenfassenden Vorträgen" und enthält wertvolle Mitteilungen über die zweckmässige Einteilung des Lehrstoffes der anorganischen Chemie. Die Einzelheiten entziehen sich naturgemäss einer kurzen Berichterstattung. *W. O.*

---

94. Ein kleines Laboratoriums-Luftthermometer von Loth. Meyer (Ber. **26**, 1047—1051. 1893). Nach den Angaben von Bottomley (Phil. Mag. **26**, 149. 1888) hat der Verf. mit einigen Abänderungen ein kleines Luftthermometer konstruiert, welches sich ihm bewährt hat, und welches er daher näher beschreibt. Es beruht auf der Druckmessung bei konstantem Volum; das Manometer ist mit dem Thermometergefäss durch eine Luftleitung mit Kompressionsvorrichtung und ein mit Quecksilber gesperrtes U-Rohr verbunden. Wegen Vernachlässigung des kleinen schädlichen Raums ist der Druck nicht genau der absoluten Temperatur proportional; der unter der Annahme der Proportionalität entstehende Fehler beträgt rund 1°·5 bei 100°. *W. O.*

---

95. Einige Schmelzpunktsbestimmungen von E. Haase (Ber. **26**, 1052 bis 1054. 1893). Mittels des vorbeschriebenen Thermometers wurden einige niedrig liegende Schmelzpunkte bestimmt; so wurde gefunden:

Chlorbenzol	— 44·9
Brom „	— 31·1
Jod „	— 29·8
o-Chlortoluol	— 34·0
m- „	— 47·8
p- „	+ 7·4
o-Bromtoluol	— 25·9
m- „	— 39·8
p- „	+ 28·2
Chloroform	— 62·0
Chlorpikrin	— 64·0
Äthylenchlorid	— 42·0
Benzylchlorid	— 48·0
Benzotrichlorid	— 22·5
Benzaldehyd	— 26·0
Zinkmethyl	— 40·0
Zinkäthyl	— 28·0
Titanchlorid	— 25·0
Arsentrichlorid	— 16·0

Eine Reihe Fettsäureester, die untersucht wurden, erstarrten bis — 75° nicht. *W. O.*

---

96. Über einige Anwendungen des Raoultschen Gesetzes bei dem Siedepunkt der Lösungen von A. S. Parizek und O. Sulc (Ber. **26**, 1408—1412. 1893). Die Fettsäuren in Benzol gaben zu hohe Molekulargewichte (wie bekannt), die Ester normale (wie gleichfalls bekannt). Die Abweichung, welche die Verff. bei den leichter siedenden Estern fanden, rührt daher, dass die Voraussetzung der Methode, die Nichtflüchtigkeit des gelösten Stoffes, nicht zutraf. Das Verhalten von Wasser-Alkoholgemischen ist von Nernst seinerzeit klargelegt worden. Für Rhamnose in Äthylalkohol wurde das Molekulargewicht 206 gefunden. Die Verf. deuten es auf die Existenz eines Alkoholats, welches 210 hat (Rhamnose hat 182) und vergessen dabei, dass sie reine Rhamnose gewogen haben, und nicht das Alkoholat. Der gemachte Fehler wird daraus ersichtlich, dass bekanntlich etwaige Verbindungen des gelösten Stoffes mit dem Lösungsmittel in verdünnten Lösungen die Siedepunktserhöhung (bis auf Grössen zweiter Ordnung) nicht ändern, so dass man stets die Molekulargrösse des zugesetzten Körpers, nicht die des in der Lösung vorhandenen erhält.

Bei den weiter beschriebenen Versuchen ist gleichfalls auf die Mitverdampfung des gelösten Körpers nicht Rücksicht genommen worden. Rhamnose in Isopropylalkohol gab normale Werte.

Zum Schluss bitten die Verff. die Fachgenossen, ihnen „dies Gebiet für einige Zeit zu überlassen“. Wenn darunter die Anwendung der Beckmannschen Methode zur Untersuchung des Molekularzustandes gelöster Körper verstanden sein soll, so muss dagegen protestiert werden, dass die Verff. ein Hilfsmittel, welches Allgemeingut der Wissenschaft ist und an dessen Ausbildung sie keinen Teil haben, der fortlaufenden Anwendung durch die Fachgenossen entziehen wollen. Soll aber darunter nur die fehlerhafte Weise verstanden werden, in welcher die Verff. die Methode benutzt haben, so ist allerdings zu wünschen, dass von anderer Seite dies Gebiet nicht betreten werde. *W. O.*

---

97. Das thermodynamische Potential und der hydrostatische Druck von P. Duhem (Ann. scient. de l'école norm. sup. (3) **10**, 183—230. 1893). Der Verf. behandelt in möglichst allgemeiner Weise die Gleichungen, welche den Zustand einer homogenen Flüssigkeit charakterisieren. Im allgemeinsten Falle, wo die Kraft der Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen der Flüssigkeit sich nicht als Funktion des Produktes ihrer Massen mit einer Funktion der Entfernung darstellen lässt, besteht neben dieser Kraft noch ein „Einfluss“ (influence), welcher die Dichte der Teilchen zu ändern strebt, ohne ihren Schwerpunkt zu bewegen. Alsdann ist die Dichte in einem Punkt nicht vom Druck allein abhängig, und die Flächen gleicher Dichte fallen nicht mit denen gleichen Druckes und denen gleichen Potentials zusammen. Dagegen gilt auch hier, dass die Flächen gleichen Druckes überall senkrecht zur Richtung der (inneren und äusseren) Kraft stehen.

Im Falle der Newtonschen Hypothese, dass die Kraft sich durch das Produkt der Massen und eine Funktion der Entfernung darstellen lässt, fallen die drei genannten Flächen zusammen.

Die Einzelheiten der Ableitung sind im Original nachzusehen. *W. O.*

---

98. Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen von Salzen organischer Säuren bei Gegenwart von Borsäure von G. Magnanini und P. Bentivoglio (Rendic.

Acc. dei Lincei (5) **2**, 54—58. 1893). Ein Zusatz von Borsäure verminderte meist die Leitfähigkeit, so bei Natriumacetat, neutralem und saurem Natriumtartrat, Natriumsalicylat. In andern Fällen (Calciumlactat, Natriumcitrat) trat eine Vermehrung ein. Ein scharfer Unterschied zwischen Hydroxyl enthaltenden Verbindungen und anderen, wie bei den freien Säuren, lässt sich nicht nachweisen. *W. O.*

---

99. Beiträge zur Kenntnis der elektromotorischen Kraft des Clarkschen Normalelementes von K. Kahle (Zeitschr. für Instrumentenkunde **13**, 293—314. 1893). Die Arbeit enthält weitere Mitteilungen über die Herstellung und das Verhalten der fraglichen Elemente, aus denen sich ergiebt, dass ohne grosse Schwierigkeiten Elemente herzustellen sind, deren Abweichungen 0·01 % des Betrages ihrer elektromotorischen Kraft nicht übersteigen. Über den absoluten Wert dieses Wertes werden Mitteilungen vorbehalten. *W. O.*

---

100. Über die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes im geschmolzenen und im krystallisierten Matikokampfer von H. Traube (Zeitschrift für Kryst. **22**, 47—51. 1893). Zwischen dem Drehvermögen der Stoffe, die in Lösungen aktiv sind, und dem ihrer Krystalle (wenn sie regulär oder einaxig krystallisieren) ist bisher keine gegenseitige Beziehung nachgewiesen worden. Geschmolzener Matikokampfer gab die spezifische Drehung — 28·4 bei 115°; bei 15° würde sie — 29°·2 betragen. Aus der Drehung der Krystalle folgt nach Messungen von Hintze eine spezifische Drehung von — 240°, also ein achtmal höherer Wert. Also auch hier ist keine unmittelbar ersichtliche Beziehung vorhanden.

Zum Schluss giebt der Verf. eine Zusammenstellung von aktiven Substanzen, die regulär oder einaxig krystallisieren. *W. O.*

---

101. Goniometer mit zwei Kreisen von V. Goldschmidt (Ztschr. f. Kryst. **21**, 210—232. 1893). **Universal(Theodolit-)Methode in der Mineralogie und Petrographie** von E. v. Feodorow (Zeitschr. f. Kryst. **21**, 574—679. 1893). Die beiden Forscher haben gleichzeitig miteinander und mit Czapski (Zeitschr. für Instrum. 1893, 1) den Gedanken gehabt, das Krystallgoniometer mit zwei Kreisen statt eines einzigen zu versehen, und dadurch die Justierung des Krystalls entweder unnötig zu machen, oder doch sehr zu vereinfachen. Das Verfahren besteht in der Bestimmung je zweier Winkelkoordinaten für jede Fläche. Die verallgemeinerten krystallographischen Betrachtungen, welche sich im Anschluss hieran ergeben, sind im Original nachzusehen, da sie keinen kurzen Auszug gestatten. Der Arbeit von Feodorow ist im Anhang: Elemente der Gestaltenlehre und Analytisch-krystallographische Studien, die Ergebnisse seiner bisherigen Forschungen in gedrängtem Auszuge enthaltend, angeschlossen worden. *W. O.*

Über kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol.

Von

K. Auwers.

(Mit 5 Textfiguren.)

Seit den bahnbrechenden Arbeiten von Raoult und Beckmann sind kryoskopische Untersuchungen in grosser Zahl veröffentlicht worden, durch welche teils das Molekulargewicht einzelner Substanzen festgestellt, teils Probleme allgemeinerer Natur zur Entscheidung gebracht werden sollten. Bei diesen Forschungen hat sich im Laufe der Zeit der ursprünglich eng begrenzte Kreis der Substanzen, welche als Lösungsmittel für kryoskopische Zwecke in Betracht kamen, sehr erheblich erweitert, besonders durch die umfassenden Untersuchungen von Eykman[1]), der nicht weniger als 20 Verbindungen auf ihre Verwertbarkeit als kryoskopische Lösungsmittel geprüft hat; im ganzen sind bis heute einige 30 verschiedene Körper zur Verwendung gelangt. Aus dieser verhältnismässig grossen Anzahl werden freilich nur wenige regelmässig benutzt, denn zu den bereits von Raoult in erster Linie empfohlenen Medien, Wasser, Eisessig und Benzol, haben sich späterhin nur noch Phenol und Naphthalin als häufiger benutzte Lösungsmittel gesellt, so empfehlenswert auch die Anwendung verschiedener von Eykman untersuchter Substanzen für kryoskopische Arbeiten zu sein scheint.

Unter den genannten organischen Lösungsmitteln verdienen Benzol und Naphtalin besonderes Interesse wegen der bekannten Anomalien, die bestimmte Gruppen organischer Körper, in erster Linie Hydroxylverbindungen, in ihnen zeigen. Die irrtümlichen Ansichten über diesen Punkt, zu denen Raoult auf Grund eines nicht ausreichenden Beobachtungsmaterials gelangt war, sind später durch die ausgedehnten Untersuchungen von Beckmann[2]) und Paternò[3]) widerlegt. Wenn auch durch die verdienstvollen Arbeiten der genannten Forscher das kryo-

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 964; **3**, 113; 203; **4**, 497.

[2]) Diese Zeitschr. **2**, 715.

[3]) L'impiego della benzina nelle ricerche crioscopiche. Gaz. chim. **19**, 640.

skopische Verhalten der Alkohole, Phenole, Oxime und Säuren in Benzollösung im wesentlichen festgestellt war, so erschien es doch nicht überflüssig, das vorliegende Beobachtungsmaterial nach einigen Richtungen hin zu erweitern und zu vertiefen, überdies auch einige andere Körperklassen in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, um die Verwertbarkeit des Benzols für kryoskopische Bestimmungen noch eingehender festzustellen. Ausserdem sollte geprüft werden, ob sich vielleicht die Konstitution desmotroper Körper in gewissen Fällen auf kryoskopischem Wege ermitteln liesse.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend hat Herr stud. R. A. Ewing eine grössere Anzahl von Molekulargewichtsbestimmungen organischer Substanzen in Benzol ausgeführt. Zur Untersuchung gelangten zunächst eine Reihe hydroxylhaltiger Verbindungen, wie Alkohole, Phenole und Oxime, und im Anschluss daran einige analoge schwefelhaltige Körper, nämlich Merkaptane und Thiophenole. Gleichzeitig wurden eine Reihe von Ketoverbindungen, deren Ketonnatur nicht unbestritten ist, wie Acetessigester und verwandte Körper, geprüft. Ein Teil der unten aufgeführten Alkohole und Phenole ist bereits von anderen Forschern, besonders von Paternò, untersucht worden, doch meist nicht in sehr verdünnten, d. h. weniger als 1 % Substanz enthaltenden Lösungen, deren Studium bei Hydroxylverbindungen nach den Erfahrungen von Beckmann besonders wichtig ist; aus diesem Grunde wurden die betreffenden Körper von neuem untersucht. Ferner wurden Vertreter einiger Körpergruppen, deren kryoskopisches Verhalten in Benzollösung noch nicht näher festgestellt ist, geprüft, besonders Säureamide, Azokörper, Nitro- und Nitrosoverbindungen und einige andere stickstoffhaltige Substanzen.

Die Mehrzahl der Bestimmungen wurden mit dem verbesserten [1]), eine kleine Minderzahl mit dem älteren [2]) Beckmannschen Gefrierapparat nach dem bewährten Verfahren des genannten Forschers ausgeführt.

Das für die Versuche verwandte Benzol war sorgfältig getrocknet und durch Destillation gereinigt und wurde in Glasgefässen aufbewahrt, die durch Stopfen mit Chlorcalciumröhren verschlossen waren. Da trotzdem bei längerem Aufbewahren der Erstarrungspunkt des Benzols regelmässig langsam sank, wurde zu Beginn jeder Versuchsreihe stets der Gefrierpunkt des reinen Benzols von neuem bestimmt, und erst wenn dieser völlig konstant war, mit dem Eintragen von Substanz begonnen.

Ich lasse zunächst die von Herrn Ewing erhaltenen Versuchswerte in tabellarischer Form folgen. Einzelne Bestimmungen sind nur zur

[1]) Diese Zeitschr. 7, 323. [2]) Diese Zeitschr. 2, 638.

vorläufigen Orientierung unternommen und sollen im Zusammenhang mit anderen wiederholt werden. Am Schlusse jeder Gruppe von Körpern ist eine kurze Zusammenstellung der Beobachtungen von Beckmann, Paternò und Ewing gegeben. Ausserdem ist der besseren Übersicht und Charakteristik halber für jede Gruppe ein Teil der Versuchsergebnisse graphisch durch Kurven dargestellt; die betreffenden Substanzen sind in den Tabellen und Übersichten durch ein Sternchen ausgezeichnet. Von einer graphischen Darstellung des gesammten Materials wurde abgesehen, um die einzelnen Bilder nicht unübersichtlich werden zu lassen. Bei der Konstruktion der Kurven sind nach dem Vorgange von Beckmann die gefundenen Molekulargewichtswerte als Ordinaten eingetragen, als Abscissen jedoch nicht die beobachteten Depressionen, sondern die zugehörigen Konzentrationen, ausgedrückt in Grammen gelöster Substanz auf 100 g Lösungsmittel. Die auf diese Weise erhaltenen Kurven ähneln in ihrem Verlauf vollkommen den Beckmannschen Kurven, lassen jedoch die Beziehungen zwischen dem „kryoskopischen Molekulargewicht" und der Konzentration der Lösung direkt hervortreten, was für manche Betrachtungen bequem und zweckmässig ist.

In den Kurventafeln ist hinter dem Namen der Substanz deren Molekulargewicht angegeben. Ein beigefügtes B, P oder E bedeutet den Namen des Beobachters: Beckmann, Paternò, Ewing.

Für alle Berechnungen ist der Wert der molekularen Drepression $T = 49$ angenommen.

Im Anschluss an die Tabellen und Übersichten ist schliesslich eine kurze Diskussion des vorliegenden Beobachtungsmaterials gegeben.

Tabelle I.

Alkohole, β-Ketoverbindungen und Merkaptane.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedr.	g-Subst. auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
	1*. Methylalkohol = $CH_3.OH = CH_4O$ = 32.				
1.	15·00	0·0478	0·360	0·32	43
	„	0·0988	0·612	0·66	53
	„	0·2700	1·265	1·80	70
	„	0·4291	1·610	2·86	87
	„	0·6636	1·978	4·42	110
	„	1·0932	2·475	7·29	144
	2. Trimethylkarbinol = $(CH_3)_3C.OH = C_4H_{10}O$ = 74.				
2.	15·00	0·0322	0·150	0·21	70
	„	0·1033	0·424	0·69	80
	„	0·2343	0·862	1·56	89
	„	0·5583	1·582	3·72	131

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedr.	g-Subst. auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
3*. Dichlorhydrin = $CH_2Cl-CH.OH-CH_2Cl = C_3H_6Cl_2O$ = 129.					
3.	15·00	0·0526	0·150	0·35	115
	„	0·1466	0·390	0·98	123
	„	0·4372	1·050	2·92	136
	„	1·0336	2·163	6·89	156
	„	1·1604	2·408	7·74	157
4. Epichlorhydrin = $CH_2-CH-CH_2Cl = C_3H_5ClO$ = 92·5.					
4.	15·00	0·0478	0·172	0·32	91
	„	0·1606	0·588	1·07	89
	„	0·3564	1·300	2·38	90
	„	0·6512	2·300	4·34	93
5*. Diacetin = $CH_2.O.C_2H_3O-CH.OH-CH_2.O.C_2H_3O = C_7H_{12}O_5$ = 176.					
5.	15·00	0·0578	0·095	0·38	199
	„	0·1505	0·220	1·00	224
	„	0·3920	0·495	2·61	259
	„	0·8836	0·960	5·89	301
	„	1·1833	1·185	7·89	326
6*. Benzylalkohol = $C_6H_5.CH_2.OH = C_7H_8O$ = 108.					
6.	15·10	0·0528	0·170	0·35	101
	„	0·1117	0·340	0·74	106
	„	0·2351	0·660	1·57	116
	„	0·4235	1·038	2·82	132
	„	0·7679	1·510	5·12	165
7. Benzoin = $C_6H_5-CH.OH-CO-C_6H_5 = C_{14}H_{12}O_2$ = 212.					
7.[1])	10·00	0·0151	0·035	0·15	211
	„	0·0351	0·075	0·35	229
	„	0·0540	0·115	0·54	230
8*. Acetylaceton = $CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3 = C_5H_8O_2$ = 100.					
8.	15·00	0·0371	0·118	0·25	103
	„	0·1008	0·345	0·67	95
	„	0·2405	0·812	1·60	97
	„	0·4591	1·542	3·06	97
	„	0·7710	2·542	5·14	99
	„	1·0429	3·370	6·95	101

[1]) Wegen der geringen Löslichkeit des Benzoins in Benzol konnten Versuche mit konzentrierteren Lösungen nicht angestellt werden.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedr.	g-Subst. auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
9*. Acetessigsäureäthylester $= CH_3—CO—CH_2—COOC_2H_5 = C_6H_{10}O_3 = 130.$					
9.	15·00	0·0325	0·087	0·22	122
	„	0·0879	0·245	0·59	117
	„	0·2328	0·625	1·55	122
	„	0·5790	1·520	3·86	125
	„	1·0242	2·620	6·83	128
	„	1·1822	2·995	7·88	129
10.	15·00	0·0479	0·136	0·32	115
	„	0·1406	0·380	0·94	121
	„	0·3883	1·033	2·59	123
	„	0·8270	2·080	5·51	130
	„	1·3149	3·218	8·77	134
10a[1])	15·35	0·0698	0·180	0·46	124
	„	0·1913	0·485	1·25	126
	„	0·3837	0·950	2·50	129
	„	0·6479	1·570	4·22	132
	„	0·9220	2·185	6·01	135
	„	1·4736	3·350	9·60	140
10*. Formylpropionsäureäthylester $= CHO—CH(CH_3)—COOC_2H_5 = C_6H_{10}O_3 = 130.$					
11[2]).	15·00	0·0332	0·080	0·22	136
	„	0·0968	0·247	0·65	128
	„	0·1980	0·487	1·32	133
	„	0·4658	1·067	3·11	143
	„	0·7100	1·592	4·73	146
	„	1·1912	2·547	7·93	153
11*. Oxalessigsäureäthylester $= COOC_2H_5—CO—CH_2—COOC_2H_5 = C_8H_{12}O_5 = 188.$					
12.	15·00	0·0480	0·072	0·32	218
	„	0·1144	0·172	0·76	217
	„	0·2756	0·384	1·84	234
	„	0·5582	0·712	3·72	256
	„	0·9338	1·092	6·23	279
	„	1·2742	1·412	8·50	295
12*. Äthylmerkaptan $= C_2H_5.SH = C_2H_6S = 62.$					
13.	10·00	0·0390	0·298	0·39	64
	„	0·0765	0·588	0·76	64
	„	0·1402	1·010	1·40	68
	„	0·2420	1·768	2·42	67

[1]) Unveröffentlichte Bestimmungen, die Herr Professor Beckmann die Güte hatte, mir mitzuteilen.

[2]) Dargestellt nach der Vorschrift von W. Wislicenus (Ber. der d. chem. Ges. **20**, 2934); Siedepunkt: 158°—162°.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedr.	g-Subst. auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
	13*. Amylmerkaptan = $C_5H_{11}.SH = C_5H_{12}S$ = 104.				
14.	10·00	0·0345	0·172	0·35	98
	„	0·0676	0·350	0·68	95
	„	0·1360	0·685	1·36	97
	„	0·2695	1·340	2·70	99
15.	10·00	0·0424	0·207	0·42	100
	„	0·1193	0·580	1·19	101
	„	0·2088	1·015	2·09	101
	14. Amylsulfid = $C_5H_{11}-S-C_5H_{11} = C_{10}H_{22}S$ = 174.				
16.	10·00	0·0253	0·082	0·25	151
	„	0·0585	0·192	0·58	149
	„	0·1183	0·352	1·18	165
	„	0·2584	0·762	2.58	166

Übersicht über die von Beckmann, Paternò und Ewing untersuchten Alkohole, β-Ketoverbindungen und Merkaptane.

Name der Substanz	Mol.-Gew.	Mol.-Gew. gef. in Benzollösung für die angeg. Konz Beckmann	Paternò	Ewing
1*. Methylalkohol	32	—	—	43—144 0·32—7·29
2. Äthylalkohol	46	46—318 0·16—32·45	48—288 0·33—23·10	—
3. Isopropylalkohol	60	—	64—158 0·97—7·93	—
4*. Isobutylalkohol	74	—	86—180 1·28—10·15	—
5. Trimethylkarbinol	74	—	75—180 0·39—9·87	70—131 0·21—3·72
6*. Oktylalkohol	130	—	138—312 1·52—15·26	—
7*. Cetylalkohol	242	—	229—434 1·31—4·05	—
8*. Glykolchlorhydrin	80·5	—	82—124 1·34—6·65	—
9*. Dichlorhydrin	129	—	128—170 2·15—10·55	115—157 0·35—7·74
10. Epichlorhydrin	92·5	—	89—96 1·94—8·02	91—93 0·32—4·34
11*. Diacetin	176	—	—	199—326 0·38—7·89
12*. Benzylalkohol	108	—	118—271 0·92—20·70	101—165 0·35—5·12
13*. Benzhydrol	184	181—271 1·05—16·81	—	—

Name der Substanz	Mol.-Gew.	Mol.-Gew. gef. in Benzollösung für die angeg. Konz. Beckmann	Paternò	Ewing
14*. Borneol	154	150—232 0·43—14·00	—	—
15. Benzoïn	212	—	—	211—230 0·15—0·54
16*. Acetylaceton	100	—	—	95—103 0·25—6·95
17*. Acetessigsäure-äthylester	130	124—140 Hent- 0·46—9·60 schel[1])	132—141 0·48—7·	115—134 0·32—8·77
18*. Formylpropion-säureäthylester	130	—	—	128—153 0·22—7·93
19*. Oxalessigsäure-äthylester	188	—	—	217—295 0·32—8·50
20*. Äthylmerkaptan	62	—	—	64—67 0·39—2·42
21*. Amylmerkaptan	104	—	—	100—101 0·42—2·09
22. Amylsulfid	174	—	—	151—166 0·25—2·58

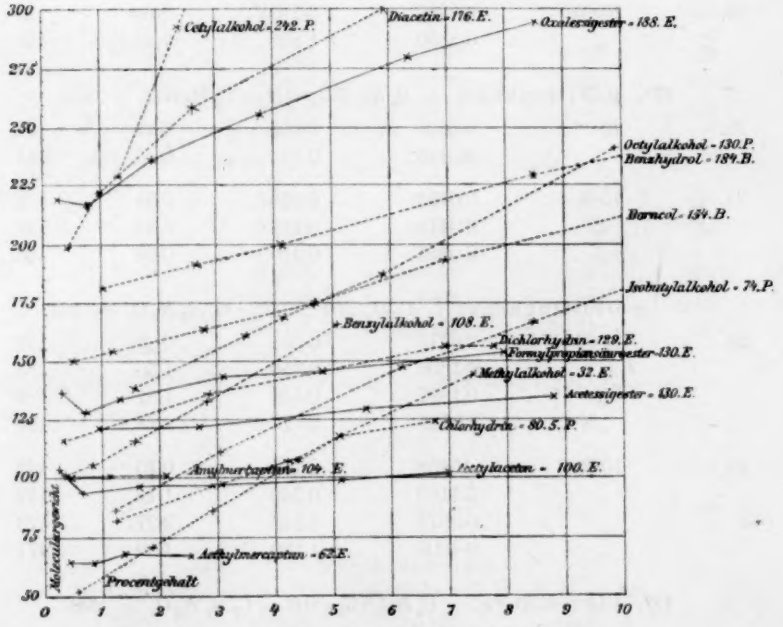


Fig. 1. Alkohole, Ketone und Merkaptane.

Die Alkohole sind durch gestrichelte, die Ketone und Merkaptane durch ausgezogene Kurven gekennzeichnet.

[1]) Diese Zeitschr. 2, 310.

Tabelle II.

Phenole, Chinone und Thiophenol.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedr.	g-Subst. auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
		15*. Phenol = $C_6H_5OH = C_6H_6O$ = 94.			
17.	10·00	0·0296	0·100	0·30	145
	„	0·0510	0·175	0·51	143
	„	0·1274	0·410	1·27	152
	„	0·1978	0·630	1·98	154
	„	0·2234	0·700	2·23	156
	„	0·2978	0·925	2·98	158
	„	0·3928	1.175	3·93	164
		16*. o-Nitrophenol = $C_6H_4(NO_2)OH = C_6H_5NO_3$ = 139.			
18.	10·00	0·0252	0·100	0·25	123
	„	0·0590	0·230	0·59	126
19.	10·00	0·0358	0·140	0·36	125
	„	0·5390	1·935	5·39	136
		17*. p-Nitrophenol = $C_6H_4(NO_2)OH = C_6H_5NO_3$ = 139.			
20.[1]	10·00	0·0206	0·075	0·21	135
	„	0·0446	0·155	0·45	141
21.	15·00	0·0164	0·048	0·11	112
	„	0·0475	0·112	0·32	139
	„	0·0964	0·210	0·64	150
		18. α-Dinitrophenol = $C_6H_3(NO_2)_2OH = C_6H_4N_2O_5$ = 184.			
22.	10·00	0·0379	0·096	0·38	193
	„	0·1305	0·350	1·30	183
	„	0·1806	0·468	1·81	189
	„	0·2785	0·726	2·78	188
23.	10·00	0·0452	0·150	0·45	148
	„	0·1188	0·360	1·19	162
	„	0·2972	0·842	2·97	173
	„	0·4090	1·130	4·09	177
		19*. Pikrinsäure = $C_6H_2(NO_2)_3OH = C_6H_3N_3O_7$ = 229.			
24.	15·00	0·0648	0·112	0·43	189
	„	0·2260	0·355	1·51	208
	„	0·5312	0·790	3·54	220

[1]) Konnte wegen geringer Löslichkeit in Benzol nicht in konzentrierteren Lösungen untersucht werden.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedr.	g-Subst. auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
	20*. α-Naphtol $= C_{10}H_7.OH = C_{10}H_8O = 144$.				
25.	10·00	0·0244	0·090	0·24	133
	„	0·0586	0·210	0·59	138
	„	0·1354	0·475	1·35	140
26.	10·00	0·0260	0·100	0·26	127
	„	0·1352	0·485	1·35	137
	„	0·4994	1·585	4·99	147
	21. β-Naphtol $= C_{10}H_7.CH = C_{10}H_8O = 144$.				
27.	10·00	0·0184	0·070	0·18	129
	„	0·0618	0·225	0·62	135
	„	0·1482	0·510	1·48	142
28.	10·00	0·0378	0·135	0·38	137
	„	0·0706	0·255	0·71	136
	„	0·1056	0·365	1·06	142
	„	0·2324	0·740	2·32	154
29.	10·00	0·0128	0·050	0·13	125
	„	0·0850	0·300	0·85	139
	„	0·1668	0·575	1·67	142
	22*. Nitroso-β-Naphtol $= C_{10}H_6O.NOH = C_{10}H_7NO_2 = 173$.				
30[1]).	10·00	0·0426	0·150	0·43	139
	„	0·1272	0·410	1·27	152
31.	10·00	0·0378	0·130	0·38	142
	„	0·1236	0·365	1·24	166
	„	0·4214	1·135	4·21	182
	23. Oxyazobenzol $= C_6H_5-N=N-C_6H_4.OH = C_{12}H_{10}N_2O = 198$.				
32[2]).	10·00	0·0396	0·125	0·40	155
33.	10·00	0·0375	0·085	0·37	216
34.	10·00	0·0426	0·110	0·43	190
	24*. p-Toluol-azo-p-kresol $= C_6H_4(CH_3)-N=N-C_6H_4.OH = C_{14}H_{14}N_2O = 226$.				
35.	10·00	0·0690	0·152	0·69	222
	„	0·1307	0·297	1·31	216
	„	0·2494	0·554	2·49	221
	„	0·5032	1·077	5·03	229

[1]) Gehört nach jetziger Auffassung in die Tabelle der Oxime.

[2]) Vergl. die Anmerkung bei p-Nitrophenol.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedr.	g-Subst. auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
	25. Brenzkatechin $= C_6H_4(OH)_2 = C_6H_6O_2 = 110$.				
36[1])	10·00	0·0180	0·060	0·18	147
	„	0·0596	0·205	0·60	142
37.	10·00	0·0190	0·072	0·19	129
	„	0·0566	0·192	0·57	144
	26. Dioxybenzophenon $= C_6H_3(OH)_2-CO-C_6H_5 = C_{13}H_{10}O_3 = 214$.				
38[1]).	10·00	0·0105	0·022	0·10	234
	„	0·0253	0·050	0·25	248
	„	0·0488	0·098	0·49	244
	27. Trioxybenzophenon $= C_6H_2(OH)_3-CO-C_6H_5 = C_{13}H_{10}O_4 = 230$.				
39[1]).	10·00	0·0109	0·023	0·11	232
	28*. Chinon $= C_6H_4O_2 = C_6H_4O_2 = 108$.				
40.	10·00	0·0416	0·205	0·42	99
	„	0·1006	0·488	1·01	101
	„	0·2624	1·238	2·62	104
41.	10·00	0·0282	0·137	0·28	101
	„	0·0806	0·392	0·81	101
	„	0·1796	0·867	1·80	102
	29*. Toluchinon $= C_6H_4(CH_3)O_2 = C_7H_6O_2 = 122$.				
42.	10·00	0·0290	0·153	0·29	93
	„	0·0639	0·305	0·64	103
	„	0·1704	0·745	1·70	112
	„	0·2171	0·965	2·17	110
43.	10·00	0·0197	0·075	0·20	129
	„	0·0618	0·265	0·62	114
	„	0·1278	0·545	1·28	115
	30*. Thiophenol $= C_6H_5SH = C_6H_6S = 110$.				
44.	10·00	0·0511	0·236	0·51	106
	„	0·1013	0·453	1·01	110
	„	0·2081	0·930	2·08	110
	„	0·4302	1·928	4·30	109

[1]) Vergl. die Anmerkung bei *p*-Nitrophenol.

Übersicht
über die von Beckmann, Paternò und Ewing untersuchten Phenole, Chinone und Thiophenole.

Name der Substanz	Mol.-Gew.	Mol.-Gew. gef. in Benzollösung für die angeg. Konz.		
		Beckmann	Paternò	Ewing
1*. Phenol	94	144—252 0·34—26·77	169—229 2·45—15·87	145—164 0·30—3·93
2*. *p*-Kresol	108	—	107—208 1·15—18·38	—
3*. Thymol	150	—	146—184 1·28—17·71	—
4*. *α*-Naphtol	144	—	146—147 2·20—3·46	127—147 0·26—4·99
5. *β*-Naphtol	144	—	143—153 1·37—2·27	125—154 0·13—2·32
6. Oxydiphenylmethan	184	—	199—208 1·62—2·24	—
7. Brenzkatechin	110	—	—	129—144 0·19—0·57
8. Dioxybenzophenon	214	—	—	234—244 0·10—0·49
9. Trioxybenzophenon	230	—	—	232 0·11
10. Tribromphenol	331	—	340—327 2·5—3·99	—
11*. *o*-Nitrophenol	139	—	138—135 2·23—4·04	123—136 0·25—5·39
12*. *p*-Nitrophenol	139	—	182 0·63	112—150 0·11—0·64
13. *α*-Dinitrophenol	184	—	—	148—177 0·45—4.09
14*. Pikrinsäure	229	—	—	140—220 0·09—3·54
15*. Salicylsäuremethylester	152	—	—	130—159 1·29—16·76
16*. Nitroso-*β*-Naphtol	173	—	—	142—182 0·38—4·21
17. Oxyazobenzol	198	—	—	187 (im Mittel) 0·4
18*. *p*-Toluolazo-*p*-Kresol	226	—	—	222—229 0·69—5·03
19*. Chinon	108	—	—	99—104 0·42—2·62
20*. Toluchinon	122	—	—	93—110 0·29—2·17
21. Thymochinon	164	—	156—159 1·85—2·95	—
22*. Thiophenol	110	—	—	106—109 0·51—4·3

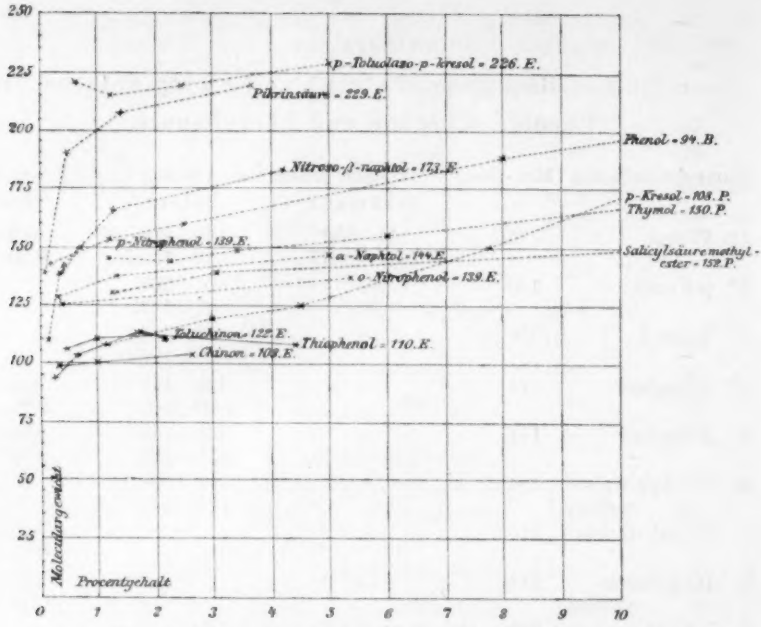


Fig. 2. Phenole, Chinone und Thiophenol.

Die Phenole sind durch gestrichelte, die Chinone und das Thiophenol durch ausgezogene Kurven gekennzeichnet.

Tabelle III.

Oxime und Säuren.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedr.	g-Subst. auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
31*.	Rechts-Kampferoxim = $C_{10}H_{16}NOH = C_{10}H_{17}NO$ = 167.				
45.	15·00	0·0400	0·070	0·27	187
	„	0·1312	0·180	0·87	238
	„	0·2754	0·340	1·84	265
	„	0·5436	0·620	3·62	286
32*.	α-Benzilmonoxim = $C_6H_5-C(NOH)-CO-C_6H_5 = C_{14}H_{11}NO_2$ = 225.				
46[1])	15·40	0·0135	0·025	0·09	172
	„	0·0299	0·053	0·19	179
47.	15·00	0·0110	0·020	0·07	179
	„	0·0237	0·045	0·16	172
	„	0·0451	0·067	0·30	220

[1]) Wegen geringer Löslichkeit war die Untersuchung konzentrierterer Lösungen nicht möglich.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedr.	g-Subst. auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
	15·00	0·0675	0·095	0·45	232
	„	0·0889	0·115	0·59	252
	„	0·1197	0·145	0·80	270

33*. β-Benzilmonoxim
$= C_6H_5-C(NOH)-CO-C_6H_5 + {}^1/_2 C_6H_6 = C_{14}H_{11}NO_2 + {}^1/_2 C_6H_6 = 264.$

48.	10·00	0·0262	0·046	0·26	279
	„	0·0767	0·116	0·77	324
	„	0·1923	0·278	1·92	339
49.	10·00	0·0652	0·115	0·65	278
	„	0·2164	0·327	2·16	324
	„	0·3890	0·535	3·89	356

34. Phenanthrenchinonmonoxim $= C_{14}H_8O:NOH = C_{14}H_9NO_2 = 223.$

50.	10·00	0·0163	0·036	0·16	222
	„	0·0391	0·087	0·39	220
	„	0·0673	0·147	0·67	224
	„	0·1011	0·197	1·01	251

35. o-Amidobenzophenonoxim
$= C_6H_4(NH_2)-C(NOH)-C_6H_5 = C_{13}H_{12}N_2O = 232.$

51[1].	15·00	0·0326	0·057	0·22	187
	„	0·1176	0·152	0·78	253

36. Salicylsäure $= C_6H_4(OH)COOH = C_7H_6O_3 = 138.$

52[2].	10·00	0·0215	0·058	0·21	182
	„	0·0396	0·093	0·40	209

37. Tribromessigsäure $= CBr_3.COOH = C_2HBr_3O_2 = 296.$

53.	15·00	0·1510	0·158	1·00	312
	„	0·2498	0·228	1·67	358
	„	0·3930	0·318	2·62	404

Übersicht über die von Beckmann, Paternò und Ewing untersuchten Oxime und Säuren.

Name der Substanz	Mol.-Gew.	Mol.-Gew. gef. in Benzollösung für die angeg. Konz. Beckmann	Paternò	Ewing
1*. Acetoxim	73	95—195 0·097—30·02	—	—
2*. Benzaldoxim	121	126—294 0·37—28·42	—	—

[1]) Beim zweiten Versuch geringe Trübung von ausgeschiedener Substanz.
[2]) Vergl. die Anmerkung bei α-Benzilmonoxim.

Name der Substanz	Mol.-Gew.	Mol.-Gew. gef. in Benzollösung für die angeg. Konz.		
		Beckmann	Paternò	Ewing
3*. Acetophenonoxim	135	169—279 0·62—28·87	—	—
4. Benzophenonoxim	197	211—260 0·23—1·56	—	—
5. *o*-Amidobenzophenonoxim	232	—	—	187—253 0·22—0·78
6*. Rechts-Kampferoxim	167	238—313 0·54—25·50	—	187—286 0·27—3·6
7. Links-Kampferoxim	167	229—308 0·51—11·77	—	—
8*. Rechts-Menthonoxim	169	228—309 0·37—8·75	—	—
9. Links-Menthonoxim	169	251—292 0·58—7·16	—	—
10*. α-Benzilmonoxim	225	—	—	179—270 0·07—0·08
11*. β-Benzilmonoxim	264	—	—	171—356 0·19—3·89
12. Lapachonoxim	257	—	244—255 1·00—3·51	—
13. Phenanthrenchinonmonoxim	223	—	—	222—251 0·16—1·01
14*. Essigsäure	60	110—153 0·47—22·80	—	—
15*. Propionsäure	74	—	131—140 1·36—17·68	—
16*. Kapronsäure	116	—	194—221 1·05—16·29	—
17*. Kaprylsäure	144	—	247—255 1·99—11·39	—
18*. Laurinsäure	200	—	320—377 0·72—16·30	—
19. Monochloressigsäure	94·5	—	182 2·50	—
20*. Monobromessigsäure	139	—	246—278 0·98—9·64	—
21. Tribromessigsäure	297	—	454—467 3·04—5·56	312—404 1·00—2·62
22. Trichlorbuttersäure	191·5	—	333 9·98	
23. Monochlorkrotonsäure	120·5	—	164—227 1·18—3·28	—
24*. Benzoësäure	122	219—236 0·27—4·73	—	—
25. Salicylsäure	138	—	209 0·38	182—209 0·21—0·40
26. *o*-Chlorbenzoësäure	156·5	—	258 0·58	—
27. *m*-Nitrobenzoësäure	167	—	282 0·54	—
28. Anthranilsäure	137	—	210 0·51	—

Name der Substanz	Mol.-Gew.	Mol.-Gew. gef. in Benzollösung für die angeg. Konz.		
		Beckmann	Paternò	Ewing
29. Zimmtsäure	147	—	258 1·45	—
30*. Phenylessigsäure	136	—	225—262 0·62—6·47	—
31. Karvakrotinsäure	190	—	308 1·54	—
32. Benzylzimmtsäure	224	—	348 0·95	—

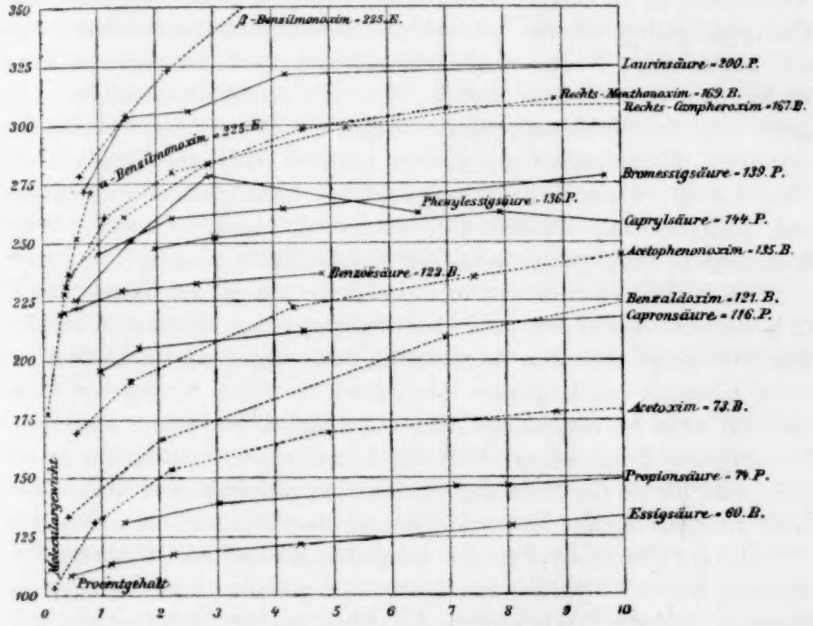


Fig. 3. Oxime und Säuren.

Die Oxime sind durch gestrichelte, die Säuren durch ausgezogene Kurven gekennzeichnet. Die Kurve der Laurinsäure hat man sich um 50 Ordinatenteile höher liegend zu denken.

Bemerkungen zu Tabelle I—III.

Die in den vorstehenden drei Tabellen mitgeteilten Messungen des Herrn Ewing bestätigen im allgemeinen die Ergebnisse, zu denen Beckmann und Paternò bezüglich des kryoskopischen Verhaltens hydroxylierter Verbindungen in Benzollösung gelangt sind, bringen jedoch gleichzeitig einiges Neue.

Vergleicht man die Zahlen der Tabellen und Übersichten miteinander, oder noch besser, betrachtet man die drei Kurventafeln nebeneinander, so sieht man sofort, dass jede der vier Gruppen hydroxylhal-

tiger Körper, Alkohole, Phenole, Oxime und Säuren, ihr besonderes charakteristisches Verhalten zeigt, eine Übereinstimmung, wie man sie nach den ersten Beobachtungen von Raoult etwa vermuten konnte, mithin keineswegs besteht. Deutlich erkennt man dies, wenn man den typischen Verlauf der Kurven für die einzelnen Körpergruppen verfolgt, wie dies zuerst Beckmann, allerdings auf Grund eines weniger umfangreichen Materials, gethan hat.

Alkohole, aliphatische wie aromatische, liefern bei genügender Verdünnung in der Regel dem einfachen Molekulargewicht entsprechende Gefrierpunktsdepressionen, mit zunehmender Konzentration bleiben jedoch die beobachteten Werte in gleichförmig und rasch wachsendem Masse hinter den theoretischen zurück, was einer rasch zunehmenden Vergrösserung des Molekulargewichts entspricht. Demgemäss erscheint die „typische Alkoholkurve" als gerade, ziemlich steil ansteigende Linie. Tafel I zeigt, wie z. B. beim Methylalkohol, Isobutylalkohol, Äthylalkohol, Benzylalkohol, Borneol und Benzhydrol das kryoskopische Molekulargewicht völlig proportional der Konzentration wächst.

Phenole verhalten sich im Gegensatz dazu in der Regel normal, d. h. die aus den Gefrierpunktserniedrigungen berechneten Molekulargewichte entsprechen den theoretischen und zeigen nur in konzentrierteren Lösungen ein langsames Anwachsen, wie dies in gleicher Weise auch für nicht-hydroxylhaltige Körper gewöhnlich beobachtet worden ist. Die „typische Phenolkurve" stellt daher eine schwach ansteigende gerade Linie dar, die in der Nähe des theoretischen Molekulargewichts verläuft. Gute Beispiele hierfür bieten die Kurven des Thymols und α-Naphtols.

Oxime ähneln insofern den Alkoholen, als auch sie in starker Verdünnung normale Depressionen geben, bei grösserer Konzentration dagegen zu niedrige Werte liefern. Ein Blick auf die beiderseitigen Kurven zeigt jedoch sofort einen wesentlichen Unterschied. Während die Alkoholkurven, wie erwähnt, geradlinig verlaufen, sind die Oximkurven durch eine starke, charakteristisch geformte Krümmung ausgezeichnet: nach einem steilen Anstieg verlaufen sie flacher, indem sie sich einem Grenzwerte nähern, der im allgemeinen etwa dem Doppelten des theoretischen Molekulargewichts entspricht; die „typische Oximkurve" bietet somit, wie bereits Beckmann mehrfach hervorgehoben hat, das Bild einer Dissociationskurve. Deutlich ausgeprägt ist diese Erscheinung beim Acetoxim, Acetophenoxim, Kampferoxim, Menthoxim u. a.

Säuren endlich schliessen sich in ihrem kryoskopischen Verhalten eng an die Oxime an. Auch die „typische Säurekurve" steigt zunächst steil an und verläuft schwach ansteigend, bezw. horizontal, wenn sie un-

gefähr die dem doppelten Molekulargewicht entsprechende Höhe erreicht hat. Gleichwohl besteht auch zwischen den Oxim- und Säurekurven ein charakteristischer Unterschied. Abgesehen vielleicht vom Acetoxim nähern sich die Kurven der Oxime erst bei verhältnismässig starker Konzentration dem Grenzwert, die anscheinende Verdoppelung des Molekulargewichtes geht also nur langsam vor sich. Dagegen erreichen die Kurven der Säuren in der Regel den Grenzzustand sehr rasch, so dass man den aufsteigenden Teil der Kurve überhaupt meist nur dann erhält, wenn man mit sehr verdünnten Lösungen arbeitet. Beispielsweise liefert das Benzaldoxim erst in einer etwa 15 prozentigen Lösung eine Gefrierpunktserniedrigung, die dem doppelten Molekulargewicht entspricht. Dagegen berechnet sich aus dem Gefrierpunkt einer 0·72 prozentigen Lösung von Benzoësäure deren Molekulargewicht zu 219 statt $244 = 2 \times 122$, und das kryoskopische Molekulargewicht der Essigsäure beträgt nach Beckmann in einer Lösung von 0·465 % 110 statt $120 = 2 \times 60$; wie man sieht, sind diese Säuren schon in diesem stark verdünnten Zustande dem bimolekularen Zustand recht nahe. Dass man jedoch in anderen Fällen Werte erhält, die sich dem einfachen Molekulargewicht bis zu einem gewissen Grade nähern, zeigen die Messungen von Herrn Ewing an sehr verdünnten Lösungen von Salicylsäure und Tribromessigsäure, auch die Kurven für Laurinsäure und Phenylessigsäure nach den Beobachtungen von Paternò zeigen eine unverkennbare Ähnlichkeit mit Oximkurven. Übrigens haben die Untersuchungen von Beckmann[1]) über die Siedepunktserhöhungen, welche Benzoësäure und Salicylsäure in Benzol hervorrufen, noch deutlicher die Analogie zwischen Säuren und Oximen hervortreten lassen, denn die beiden genannten Säuren liefern unter diesen Umständen deutlich erkennbare Dissociationskurven.

Von dem im vorstehenden kurz gezeichneten Bilde des typischen Verhaltens der verschiedenen Gruppen hydroxylierter Körper finden nun freilich im einzelnen eine Reihe mehr oder weniger starker Abweichungen statt, und die einzelnen Glieder einer Gruppe zeigen mitunter beträchtliche Verschiedenheiten voneinander, die nur zum geringsten Teil auf Beobachtungsfehlern beruhen mögen.

Bei der Betrachtung der Tabellen und Kurventafeln der Alkohole bemerkt man zunächst, dass die Grösse des Moleküls der Substanzen eine gewisse Rolle spielt. Je kleiner das Molekulargewicht einer Verbindung ist, um so stärker weichen im allgemeinen die aus den Gefrierpunktsdepressionen berechneten Werte von der wahren Molekulargrösse

[1]) Diese Zeitschr. 6, 440, 444.

ab; schon bei Konzentrationen von 4 — 6 % beträgt z. B. das kryoskopische Molekulargewicht des Methyl-, Äthyl-, Isopropyl- und Isobutylalkohols, sowie des Trimethylkarbinols mehr als das Doppelte des theoretischen. Umgekehrt berechnen sich für hochmolekulare Alkohole bei den gleichen Konzentrationen aus den beobachteten Depressionen Werte, welche sich von dem wahren Molekulargewicht nicht allzuweit entfernen. So führt z. B. nach Beckmann die Messung einer 4·6 prozentigen Lösung von Borneol zu dem Molekulargewicht 175 statt 154, Benzhydrol besitzt nach demselben Forscher in 4.14 prozentiger Lösung das Molekulargewicht 200 statt 184 u. s. w. Dass übrigens die Abweichungen bei den niederen Alkoholen nicht nur relativ, sondern auch absolut rascher und stärker wachsen, beweist der erheblich steilere Verlauf ihrer Kurven.

Von dieser allgemeinen Regel weichen unter den bisher untersuchten Alkoholen der Cetylalkohol und das Diacetin in auffallender Weise ab. Ersterer verhält sich nach Paternòs Angaben in einer 1·3 prozentigen Lösung normal, liefert aber trotz seines hohen Molekulargewichtes (242) schon in 4 prozentiger Lösung eine Depression, die nahezu der doppelten Molekulargrösse (409 statt 484) entspricht. Ähnlich stark ist die Abweichung des Diacetins nach Herrn Ewings Beobachtungen:

in 0·4 prozentiger Lösung gef. Mol.-Gew. = 199, statt 176;
in 5·9 „ „ „ „ = 301 „ 352 = 2 × 176.

Worauf das merkwürdige Verhalten dieser beiden hochmolekularen Körper zurückzuführen ist, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Nach der entgegengesetzten Richtung fallen die Chlorhydrine auf. Schon das Glykolchlorhydrin zeigt bei weitem nicht die Abweichungen von der Norm, die man nach Analogien von einem Alkohol mit verhältnismässig so niedrigem Molekulargewicht (80·5) erwarten sollte. Den Unterschied zwischen ihm und beispielsweise dem Isobutylalkohol mit ungefähr gleich grossem Molekül erkennt man sofort, wenn man die Kurven beider Körper miteinander vergleicht. Das Verhalten des Dichlorhydrins kann sogar als annähernd normal bezeichnet werden, denn noch in 2·9 prozentiger Lösung liefert es völlig normale Werte: gef. Mol.-Gew. = 136, statt 129, und selbst in 7·7 prozentiger Lösung ist die Abweichung des kryoskopischen Molekulargewichts (157 statt 129) nicht grösser, als dies bei vielen für „normal“ geltenden Verbindungen der Fall ist. Ob es der Einfluss des Halogens ist, der sich hierin ausspricht, kann vielleicht durch kryoskopische Untersuchung analoger

Körper festgestellt werden. Epichlorhydrin als hydroxylfreie Substanz verhält sich natürlich völlig normal.

Besondere Beachtung verdienen die Zahlen, welche von Herrn Ewing bei der Untersuchung der β-Ketonsäurederivate Acetessigester, Formylpropionsäureester und Oxalessigester gewonnen worden sind. Bekanntlich herrscht immer noch ein lebhafter Streit darüber, ob dem freien Acetessigester die Ketonformel $CH_3-CO-CH_2-CO_2C_2H_5$ zukommt, oder ob derselbe als Oxykrotonsäureester, $CH_3-C(OH)=CH-CO_2C_2H_5$, aufzufassen ist, und in engem Zusammenhange damit steht die Frage nach der Konstitution der anderen genannten und verwandter Körper. Bezüglich des Acetessigesters, der am eingehendsten untersucht ist, dürfte wohl die Mehrzahl der Chemiker im Gegensatz zu den Anschauungen von Nef[1]) die Ketonformel für wahrscheinlicher halten als die Oxyformel, zumal ausser einer Reihe von chemischen Gründen auch physikalisch-chemische Argumente, wie die Molekularrefraktion[2]) und das magnetische Drehungsvermögen[3]) zu gunsten der ersteren Formel zu sprechen scheinen. Anders soll es dagegen nach v. Pechmann und Claisen mit den sogenannten Formylverbindungen stehen. Durch eine vergleichende Untersuchung des Acetessigesters und des Formylessigesters hat der erstere[4]) auf rein chemischem Wege den Nachweis geführt, dass der Acetessigester sich wie ein Ketonderivat verhält, dass dagegen der Formylessigester und seine Substitutionsprodukte nicht als Formylderivate, sondern als Abkömmlinge des Vinylalkohols aufzufassen sind. Danach würde man z. B. den Formylpropionsäureester = Formylmethylessigester nicht $CHO-CH(CH_3)-CO_2C_2H_5$, sondern $CH(OH)=C(CH_3)-CO_2C_2H_5$ zu formulieren haben. Ähnliches hat Claisen[5]) für eine Reihe anderer Formylverbindungen, so z. B. für den Formylkampfer, nachgewiesen.

Auf Grund dieser Auffassung sollten Acetessigester und Acetylaceton als hydroxylfreie Körper in Benzollösung normale Gefrierpunktserniedrigungen hervorrufen, während der sog. Formylpropionsäureester als aliphatischer hydroxylhaltiger Körper sich den Alkoholen anschliessen, d. h. ein abnormes Verhalten zeigen sollte. Thatsächlich besteht jedoch zwischen den drei Verbindungen, wie die Messungen und Kurven zeigen, kaum ein Unterschied: Acetessigester und Acetylaceton liefern völlig

[1]) Lieb. Ann. **266**, 52; **276**, 200.
[2]) Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 366.
[3]) W. H. Pechin, Soc. 1892, 800.
[4]) v. Pechmann, Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1040.
[5]) Sitzungsber. der k. Baier. Akad. d. Wiss. **20**, 460ff.

normale Depressionen und die bei zunehmender Konzentration ein klein wenig stärkeren Abweichungen beim Formylpropionsäureester überschreiten gleichfalls keineswegs den Betrag, den man bei den verschiedensten hydroxylfreien Körpern zu finden gewohnt ist: der Verlauf der Kurve lässt durchaus nicht auf eine aliphatische Hydroxylverbindung schliessen. Dagegen hat der Oxalessigester eine unzweifelhafte „Alkoholkurve" geliefert, was mit der Nefschen[1]) Auffassung dieser Substanz als Oxyfumarsäureester im Einklang stehen würde.

Es kann vorläufig auf diese Thatsachen nur hingewiesen werden, ohne dass sich bestimmte Schlüsse aus ihnen ziehen liessen. Denn bis auf weiteres stehen sich zur Erklärung dieser Verhältnisse zwei Annahmen ziemlich gleichberechtigt gegenüber. Einmal kann man annehmen, dass der Formylpropionsäureester sich trotz eines Hydroxyls in Benzollösung kryoskopisch normal verhält, ebensogut wie umgekehrt der Oxalessigsäureester trotz einer Ketongruppe ein abnormes Verhalten zeigen könnte. Freilich würden beide Fälle Ausnahmen bilden, wie man sie bisher bei kryoskopischen Untersuchungen in Benzollösung noch nicht beobachtet hat, indessen ist das vorliegende Beobachtungsmaterial doch keineswegs so gross, als dass derartige Ausnahmefälle für durchaus unwahrscheinlich erachtet werden könnten. Überdies sind noch keine aliphatischen Substanzen in Benzol kryoskopisch untersucht worden, in denen sich eine Hydroxylgruppe an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom befindet, die also in gewisser Hinsicht den kryoskopisch meist normalen Phenolen ähneln. Ferner liegt bereits in dem Dichlorhydrin, wie erwähnt, ein Beispiel dafür vor, dass auch aliphatische Hydroxylverbindungen in Benzollösung ein wenigstens annähernd normales Verhalten zeigen können. Und was den Fall des Oxalessigesters betrifft, so fehlt es nicht an Beispielen, dass einzelne Substanzen gänzlich von der Regel abweichen. So verhält sich z. B. nach Beckmann das Benzophenon in Eisessig kryoskopisch wie ein Alkohol in Benzollösung, d. h. das Molekulargewicht nimmt proportional der Konzentration in starkem Masse zu. Dasselbe gilt für das Dicyandiäthyl $(C_3H_5N)_2$ in Benzollösung, und ähnliche Erscheinungen beobachtete Beckmann, als er Benzoësäureanhydrid in Benzol, sowie Benzil und Phenylbenzoat in Äthylalkohol nach der Siedemethode untersuchte. Es sind dies alles Fälle, die mit den allgemeinen Gesetzmässigkeiten im Widerspruche stehen[2]).

---

[1]) Lieb. Ann. **276**, 222.

[2]) Vergl. übrigens über derartige Fälle: Behrend, Diese Zeitschr. **10**, 265ff.

Man kann aber auch annehmen, dass das beobachtete kryoskopische Verhalten der fraglichen Ketonverbindungen den allgemeinen Regeln entspricht, und würde dann den Oxalessigester als Hydroxyl-, die drei anderen Körper aber als Ketonverbindungen aufzufassen haben. Acetessigester und Formylpropionsäureester würden danach analoge Konstitution besitzen; ihr verschiedenartiges chemisches Verhalten könnte man vielleicht durch die Annahme erklären, dass erst bei dem Angriff chemischer Agentien, z. B. des Benzoylchlorids, Essigsäureanhydrids u. s. w., die Atomanordnung $CHO-CH=$ sich in die Gruppierung $CH(OH)=C=$ verwandelt, während die widerstandsfähigere Gruppe $CH_3-CO-CH=$ keine derartige Umlagerung erfährt.

Jedenfalls regen diese Fragen zu einer näheren kryoskopischen Untersuchung einer grösseren Anzahl analog konstituierter Verbindungen an, die zur Zeit im hiesigen Laboratorium im Gange ist.

Für die Phenole war oben angegeben, dass sie sich im allgemeinen normal verhalten, doch gilt dies nur mit gewisser Einschränkung. Zunächst nimmt das gewöhnliche Phenol, die Karbolsäure, unter allen Phenolen, die mit genügender Sicherheit bisher untersucht werden konnten, eine Sonderstellung ein. Selbst in 0·3 prozentiger Lösung — niedrigster untersuchter Konzentration — beträgt das kryoskopische Molekulargewicht des Phenols 144, also etwa das anderthalbfache des normalen, und von da an zeigt es mit steigender Konzentration eine stetige Zunahme, wie sie etwa hochmolekularen Alkoholen eigen ist. Magnanini[1]) hat darauf hingewiesen, dass das Pyrrol, welches ja in vielen Stücken einen phenolartigen Charakter zeigt, dieselbe Anomalie aufweist, und ähnliches hat Paternò beim Thiophen beobachtet, nur dass in letzterem Falle die von Anfang an abnorme Höhe des kryoskopischen Molekulargewichts bei zunehmender Konzentration nur eine verhältnismässig geringe Steigerung erfährt. Die Anomalie des Thiophens hat van Bijlert[2]) durch eine spezielle Untersuchung aufgeklärt, indem er nachwies, dass aus thiophenhaltigen Benzollösungen nicht reines Benzol, sondern ein Gemisch von Benzol und Thiophen ausfriert. Über das Phenol und Pyrrol liegen bis jetzt noch keine derartigen Arbeiten vor, so dass vorläufig eine Erklärung für das merkwürdige Verhalten dieser Substanzen fehlt.

Unter den übrigen untersuchten Phenolen fällt das *p*-Kresol auf, welches nur in stark verdünnten Lösungen normale Depressionen liefert; seine Kurve gleicht völlig einer Alkoholkurve.

[1]) Diese Zeitschr. 3, 348.
[2]) Diese Zeitschr. 8, 343.

Leider sind die mehrwertigen Phenole wie Hydrochinon, Resorcin, Orcin, Pyrogallol, Phloroglucin u. s. w. ausserordentlich wenig löslich in kaltem Benzol, so dass sie nicht in gleicher Weise untersucht werden konnten. Nur das Brenzkatechin und einige Polyoxyderivate des Benzophenons konnten von Herrn Ewing geprüft werden; die wenigen Messungen, die nur in stark verdünnten Lösungen möglich waren, erlauben zwar keinen sicheren Schluss auf das Verhalten dieser Substanzen, doch weisen die gewonnenen Zahlen, zumal beim Brenzkatechin, darauf hin, dass auch diese Phenole sich wenigstens zum Teil den Alkoholen anschliessen, d. h. gleichfalls kryoskopisch anormal sind.

Noch ein Punkt ist in dem Verhalten der Phenole hervorzuheben. Beckmann[1]) hat darauf hingewiesen, dass das Benzophenonoxim in sehr verdünnter essigsaurer Lösung ein kryoskopisches Molekulargewicht aufweist, das nicht unerheblich unter dem normalen liegt. Dieselbe Erscheinung ist von Herrn Ewing an einer ganzen Reihe von anderen Körpern beobachtet worden, besonders häufig bei Phenolderivaten[2]). Da diese Versuche, bei denen es sich um die Messung sehr geringer Gefrierpunktserniedrigungen handelt, naturgemäss mit einer weit grösseren Unsicherheit behaftet sind, als die Messungen in konzentrierteren Lösungen, und zumal Spuren von Feuchtigkeit einen erheblichen Einfluss ausüben können, mögen die erwähnten Beobachtungen einstweilen nur mit Vorbehalt mitgeteilt werden. Hierüber sollen noch besondere Versuche angestellt werden; ebenso soll eine grössere Anzahl von substituierten Phenolen geprüft werden, um ein besseres Urteil über das kryoskopische Gesamtverhalten dieser Körperklasse zu gewinnen.

Dass die Chinone in Benzol normale Depressionen liefern, war zu erwarten und steht mit früheren Beobachtungen Paternòs im Einklang.

Hinsichtlich der Oxime kann auf die Ausführungen Beckmanns verwiesen werden. Hervorzuheben ist nur, dass das Lapachonoxim und das Nitroso-β-Naphtol, also Oximidoverbindungen von Chinonen, bislang die einzigen Beispiele von Oximen bilden, welche nicht nur in sehr verdünnten, sondern auch in mässig konzentrierten benzolischen Lösungen ein normales kryoskopisches Molekulargewicht besitzen: gefunden von Paternò für Lapachonoxim in 3·5 prozentiger Lösung 255 statt theoretisch 257; von Herrn Ewing für Nitroso-β-Naphtol in 4·2 prozentiger Lösung 182, statt theoretisch 173.

---

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 723.

[2]) Die Messungen von Paternò am Salicylsäuremethylester bieten gleichfalls ein Beispiel hierfür.

Unter den Säuren trifft man keine von der allgemeinen Regel in auffallender Weise abweichenden Ausnahmefälle. Nur scheinen, soweit man nach den bisher vorliegenden Beobachtungen urteilen kann, ähnlich wie bei den Alkoholen hochmolekulare Säuren langsamer, d. h. bei stärkeren Konzentrationen eine Verdoppelung ihres kryoskopischen Molekulargewichts zu erfahren, als dies bei niederen Säuren der Fall ist; Beispiele hierfür bieten die Laurinsäure und die Tribromessigsäure.

Nach der eingehenden Untersuchung der Hydroxylverbindungen war die Frage von Interesse, ob den analogen schwefelhaltigen Körpern, in erster Linie den Merkaptanen und Thiophenolen, das gleiche Verhalten zukommt. Geprüft wurden Äthyl- und Amylmerkaptan, sowie das Thiophenol, die erhaltenen Zahlen und Kurven lehren, dass alle diese Körper, selbst das Äthylmerkaptan, mit dem niedrigen Molekulargewicht 62, völlig normale Depressionen liefern. Die Neigung, grössere Molekularaggregate zu bilden, welche die Hydroxylverbindungen auszeichnet, fehlt mithin den Sulfhydroxylkörpern gänzlich; Sauerstoff und Schwefel zeigen, wie so vielfach, auch hierin einen wesentlich verschiedenen Charakter.

Tabelle IV.

Stickstoffhaltige Substanzen verschiedener Konstitution.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedr.	g-Subst. auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
38*.	Formanilid $= C_6H_5-N=CH-OH = C_7H_7NO =$				121.
54.	15·00	0·0563	0·158	0·37	116
	„	0·1014	0·258	0·67	128
	„	0·2994	0·696	2·00	140
	„	0·5073	0·918	3·38	181
55.	15·00	0·0438	0·122	0·29	117
	„	0·1525	0·358	1·02	139
	„	0·3634	0·680	2·42	175
	„	0·4966	0·838	3·31	194
55a.[1])	14·97	0·0532	0·137	0·36	130
	„	0·1554	0·343	1·04	151
	„	0·4317	0·763	2·88	189
	„	1·2520	1·510	8·36	277
	„	1·9962	1·930	13·33	345
	„	2·7431	2·280	18·32	402
55b.[1])	14·70	0·1520	0·348	1·03	149
	„	1·3856	1·598	9·43	295

[1]) Unveröffentlichte Bestimmungen, die ich Herrn Prof. Beckmann verdanke.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedr.	g-Subst. auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
39. Benzanilid = $C_6H_5N=C(OH)-C_6H_5 = C_{13}H_{11}NO$ = 197.					
56[1]).	10·00	0·0172	0·035	0·17	241
40. *m*-Acetxylidid = $C_6H_3(CH_3)_2N=C(OH)-CH_3 = C_{10}H_{13}NO$ = 163.					
57[1]).	10·00	0·0179	0·062	0·18	142
	„	0·0357	0·101	0·36	173
41*. Urethylan = $C(OH)\langle^{NH}_{OCH_3}$ = $C_2H_5NO_2$ = 75.					
58[1]).	15·00	0·0425	0·167	0·28	83
	„	0·1582	0·507	1·05	102
42*. Urethan = $C(OH)\langle^{NH}_{OC_2H_5}$ = $C_3H_7NO_2$ = 89.					
59.	15·00	0·0347	0·126	0·23	90
	„	0·0965	0·306	0·64	103
	„	0·2457	0·638	1·64	126
60.	15·20	0·0405	0·132	0·27	99
	„	0·1035	0·307	0·68	109
	„	0·1614	0·447	1·06	116
	„	0·3300	0·777	2·17	137
43*. Phenylurethan = $C(OH)\langle^{NC_6H_5}_{OC_2H_5}$ = $C_9H_{11}NO_2$ = 165.					
61.	15·00	0·0710	0·150	0·47	155
	„	0·1534	0·312	1·02	161
	„	0·5292	1·020	3·53	170
	„	0·7876	1·410	5·25	183
	„	1·0978	1·860	7·32	193
44. Phenylxanthogenamid = $C(SH)\langle^{NC_6H_5}_{OC_2H_5}$ = $C_9H_{11}NSO$ = 181.					
62.	15·00	0·0532	0·113	0·35	154
	„	0·2154	0·390	1·44	180
	„	0·4464	0·758	2·98	192
	„	1·1018	1·663	7·35	216
45*. Skatol = $C_6H_4\langle^{C(CH_3)}_{NH}\rangle CH$ = C_9H_9N = 131.					
63.	15·00	0·0153	0·058	0·10	86
	„	0·0804	0·213	0·54	123

[1]) Wegen geringer Löslichkeit weitere Untersuchung unmöglich.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedr.	g-Subst. auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
	„	0·2196	0·553	1·46	130
	„	0·3853	0·946	2·57	133
	„	0·5276	1·283	3·52	134
64.	15·00	0·0257	0·074	0·17	113
	„	0·1036	0·267	0·69	127
	„	0·3035	0·722	2·02	137
	„	0·4761	1·122	3·17	139

46*. Methylketol = $C_6H_4\begin{cases}CH\\NH\end{cases}C.CH_3 = C_9H_9N = 131.$

65.	15·00	0·0357	0·097	0·24	120
	„	0·1478	0·387	0·98	125
	„	0·4790	1·185	3·19	132

47*. Akridin = $C_6H_4\begin{cases}CH\\|\\N\end{cases}C_6H_4 = C_{13}H_9N = 179.$

66.	15·00	0·0359	0·078	0·24	150
	„	0·1124	0·218	0·75	168
	„	0·3211	0·605	2·14	173
	„	0·5235	0·950	3·49	180
67.	15·00	0·0460	0·098	0·31	153
	„	0·1440	0·283	0·96	166
	„	0·3363	0·633	2·24	174
	„	0·7849	1·428	5·23	180

48. Antipyrin = $\begin{matrix}CH_3.C = CH\\|\quad\quad|\\CH_3N\quad CO\\\diagdown\quad\diagup\\N.C_6H_5\end{matrix} = C_{11}H_{12}N_2O = 188.$

68.	10·00	0·0280	0·058	0·28	237
	„	0·0786	0·156	0·79	247
	„	0·1229	0·228	1·23	264
69.	10·00	0·0175	0·033	0·17	260
	„	0·0537	0·098	0·54	269
	„	0·1268	0·218	1·27	285

49*. Azobenzol = $C_6H_5-N=N-C_6H_5 = C_{12}H_{10}N_2 = 182.$

70.	10·00	0·0455	0·126	0·45	177
	„	0·0893	0·246	0·89	178
	„	0·1826	0·500	1·83	179

50. Amidoazobenzol = $C_6H_5-N=N-C_6H_4.NH_2 = C_{12}H_{11}N_3 = 197.$

71.	10·00	0·0200	0·052	0·20	188
	„	0·0716	0·188	0·72	187
	„	0·1544	0·385	1·54	196

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedr.	g-Subst. auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
72.	10·00	0·0366	0·098	0·34	168
	„	0·0915	0·248	0·91	181
	„	0·1837	0·480	1·84	188

51*. Azoxybenzol $= C_6H_5-\overset{\diagup O \diagdown}{N-N}-C_6H_5 = C_{12}H_{10}N_2O = 198.$

73.	15.00	0·0301	0·060	0·20	164
	„	0·0723	0·127	0·48	186
	„	0·1474	0·257	0·98	187
	„	0·3177	0·553	2·12	188
	„	0·5659	0·950	3·77	195
74.	15·00	0·0316	0·055	0·21	188
	„	0·1248	0·210	0·83	194
	„	0·3034	0·515	2·02	192
	„	0·5494	0·930	3·66	193

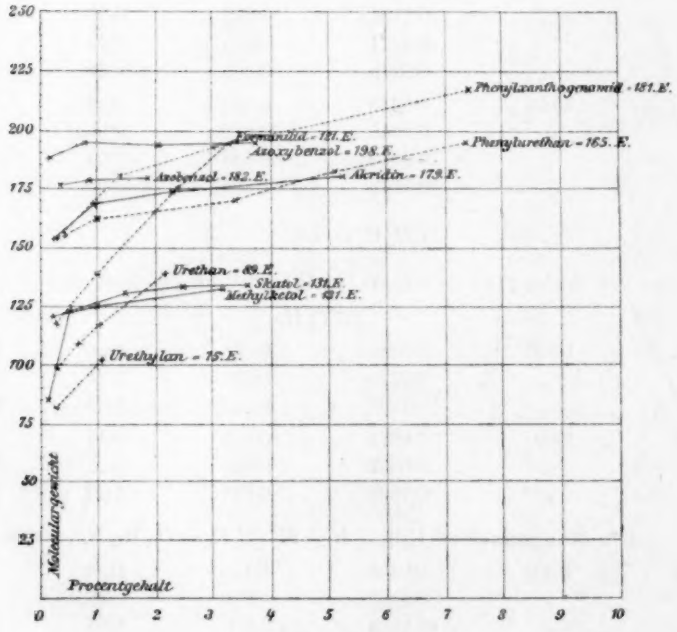


Fig. 4.

Stickstoffhaltige Substanzen verschiedener Konstitution.

Die Säureamide und deren Derivate sind durch gestrichelte Kurven hervorgehoben.

Tabelle V.

Nitro- und Nitrosokörper.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedr.	g-Subst. auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
	52*. Nitromethan = $CH_3.NO_2 = CH_3NO_2 = 61$.				
75.	15·00	0·0684	0·395	0·46	57
	„	0·1430	0·805	0·95	58
	„	0·3454	1·820	2·30	62
76.	15·00	0·0439	0·252	0·29	57
	„	0·1307	0·740	0·87	58
	„	0·3480	1·800	2·32	63
	53*. Pseudonitropropan = $(CH_3)_2CH\,NO_2 = C_3H_7NO_2 = 89$.				
77.	15·00	0·0399	0·155	0·27	84
	„	0·1677	0·615	1·12	89
	„	0·3337	1·183	2·22	92
	„	0·6271	2·175	4·18	94
	54*. Nitrosodimethylin = $(CH_3)_2N.NO = C_2H_6N_2O = 74$.				
78.	15·00	0·0428	0·195	0·28	72
	„	0·1718	0·745	1.14	75
	„	0·3456	1·415	2·30	80
	55*. Nitrosodiäthylin = $(C_2H_5)_2N.NO = C_4H_{10}N_2O = 102$.				
79.	15·00	0·0362	0·130	0·24	91
	„	0·1404	0·475	0·94	96
	„	0·4040	1·267	2·69	104
	„	0·7193	2·150	4·79	109
	56*. Nitrosoäthylanilin = $C_6H_5N(C_2H_5)NO = C_8H_{10}N_2O = 150$.				
80.	10·00	0·0548	0·193	0·55	139
	„	0·1111	0·383	1·11	142
	„	0·2178	0·735	2·18	145
81.	10·00	0·2336	0·810	2·34	141
	„	0·3091	1·048	3·09	144
	„	0·4082	1·375	4·08	146
	„	0·6425	2·110	6·43	149
	57*. Nitrosodimethylanilin = $C_6H_4(NO)N(CH_3)_2 = C_8H_{10}N_2O = 150$.				
82.	10·00	0·0188	0·078	0·19	118
	„	0·0678	0·225	0·68	148
	„	0·2272	0·655	2·27	170
	„	0·3174	0·855	3·17	182

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beob. Erniedr.	g-Subst. auf 100 g Lösungsm.	Gef. Mol.-Gew.
83.	10·00	0·0338	0·110	0·34	150
	„	0·0740	0·240	0·74	151
	„	0·1186	0·370	1·19	157
	„	0·2466	0·700	2·47	173
84.	15·00	0·0310	0·086	0·21	118
	„	0·1182	0·260	0·79	149

58*. Nitrosodiäthylanilin $= C_6H_4(NO)N(C_2H_5)_2 = C_{10}H_{14}N_2O = 178$.

85.	10·00	0·0299	0·090	0·30	163
	„	0·0909	0·253	0·91	176
	„	0·2306	0·580	2·31	195
	„	0·3838	0·905	3·84	208
	„	0·5816	1.255	5·82	227

59. Doppelverbindung von Nitrosodimethylanilin und Anilin $= [2C_6H_4(NO)N(CH_3)_2 + C_6H_5.NH_2] = C_{22}H_{27}N_5O_2 = 393$.

86.	10·00	0·0362	0·132	0·36	134
	„	0·1165	0·412	1·17	139
	„	0·2190	0·740	2·19	145
	„	0·3430	1·087	3·43	155

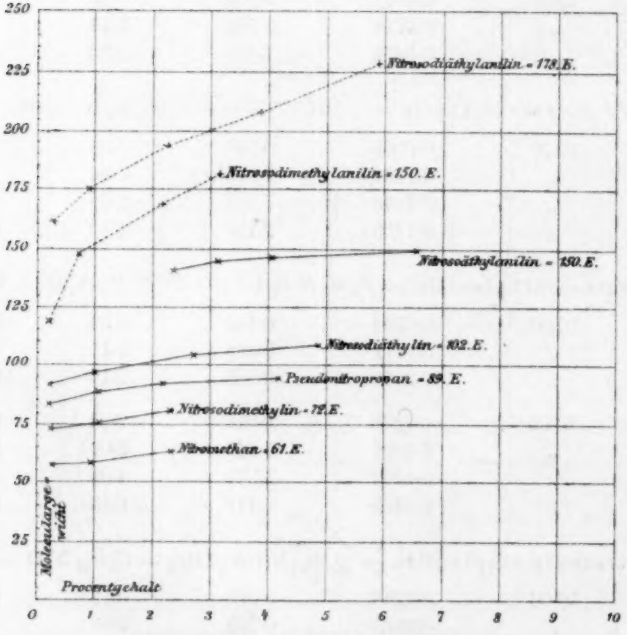


Fig. 5. Nitro- und Nitrosokörper.

Die aromatischen *p*-Nitrosokörper sind durch gestrichelte Kurven hervorgehoben.

Bemerkungen zu Tabelle IV und V.

Die in den vorstehenden beiden Tabellen verzeichneten Körper sind sämtlich stickstoffhaltig, gehören aber sehr verschiedenen Körperklassen an.

Wie man sieht, verhalten sich Azokörper normal; vgl. die Messungen an Azobenzol, Amidoazobenzol, Azoxybenzol, sowie an den Oxyazokörpern in Tabelle II.

Ebenso scheinen Körper mit einer *NH*-Gruppe normale Gefrierpunktserniedrigungen zu liefern, wie das Beispiel des Skatols und Methylketols zeigt. Ähnliche Resultate erhielt Paternò beim Piperidin und Magnanini[1]) bei Pyrrolderivaten. Dass das Pyrrol selbst eine Ausnahme macht, wurde bereits erwähnt; auch das α-Acetylpyrrol weist beträchtliche Anomalien auf.

Leider besitzen das Isatin und verwandte Körper, ebenso die Imide zweibasischer Säuren wie Succinimid und Phtalimid eine zu geringe Löslichkeit in Benzol, als dass sie hätten untersucht werden können.

Auch das Akridin hat normale Werte geliefert; über die mannigfachen Unregelmässigkeiten, die man bei der kryoskopischen Untersuchung von Aminen in Benzollösung beobachtet hat, vergleiche Paternò, L'impiego S. 661—665.

Normal erhalten sich endlich auch aliphatische und aromatische Nitrokörper, sowie die echten Nitroamine wie Nitrodimethylamin, Nitrosodiäthylamin und Nitrosoäthylanilin. In bemerkenswertem Gegensatz zu diesen Körpern stehen dagegen die Nitrosoverbindungen der tertiären aromatischen Amine, wie Nitrosodimethylanilin und Nitrosodiäthylanilin. Wie ein Blick auf die Figur V lehrt, verlaufen die Kurven dieser Körper nicht horizontal oder schwach ansteigend wie die der übrigen Nitroso- und Nitrokörper, sondern zeigen die Form der Alkoholkurven, d. h. ein gleichförmiges, starkes Ansteigen mit wachsender Konzentration. Man könnte auf Grund dieser Erscheinung vermuten, dass die Nitrosoverbindungen nicht die ihnen gewöhnlich beigelegte nebenstehende Konstitution besitzen, die übrigens bereits von anderer Seite angezweifelt worden ist[2]). Zur Aufstellung von Formeln, die dem kryoskopischen Verhalten dieser Substanzen entsprechen würden, fehlt es jedoch vorläufig an den nötigen thatsächlichen Anhaltspunkten.

Was die beiläufig untersuchte Doppelverbindung aus zwei Molekülen Nitrosodimethylanilin und einem Molekül Anilin betrifft, so zeigen die er-

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 347.

[2]) V. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 532 Anm.

haltenen Werte, dass diese Substanz wie alle derartigen Molekularverbindungen in Lösung völlig in ihre Komponenten zerfällt. Berechnet man die Depressionen, welche die unzersetzte Substanz, und diejenigen, welche die freien Komponenten hervorrufen würden, so erhält man folgende Zahlen:

Versuch	Depression berechnet für		
Nr.	unzersetzte Substanz	freie Komponenten	Gefunden
1.	0·045	0·135	0·132
2.	0·145	0·436	0·412
3.	0·273	0·988	0·740
4.	0·428	1·283	1·087

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den für die freien Komponenten berechneten Werten ist in verdünnten Lösungen eine sehr gute; bei zunehmender Konzentration sind die beobachteten Zahlen nicht unerheblich kleiner als die theoretischen, weil letztere unter Annahme eines normalen Verhaltens beider Komponenten berechnet sind, thatsächlich aber sowohl Anilin wie Nitrosodimethylanilin in konzentrierteren Lösungen zu niedrige Depressionswerte liefern.

Besonderes Interesse verdienen die in Tabelle IV verzeichneten Säurederivate von Basen. Beckmann[1]) hat gefunden, dass Acetanilid nach der Siedemethode in Benzol untersucht Erhöhungen des Siedepunkts hervorruft, welche auf das doppelte Molekulargewicht hinweisen. Der entsprechende kryoskopische Versuch lässt sich nicht anstellen, da Acetanilid in kaltem Benzol kaum löslich ist. Ebenso konnten ähnliche Körper wie Acetxylidid und Benzanilid nur in sehr verdünnten Lösungen untersucht werden, wobei sich übrigens für das Benzanilid gleichfalls ein auffallend hoher Wert des Molekulargewichts ergab (241 statt 197 in 0·17 prozentiger Lösung). Die einfachen Säureamide, Acetamid, Propionamid etc., sind gleichfalls so gut wie unlöslich in kaltem Benzol. Eine ausgedehntere Versuchsreihe konnte dagegen mit dem Formanilid durchgeführt werden, deren Ergebnisse völlig mit dem erwähnten Beckmannschen Versuch übereinstimmen. In sehr verdünnten Lösungen liefert das Formanilid normale Depressionen, dann aber treten stärker und stärker werdende Abweichungen auf, und man erhält das Bild einer typischen Alkoholkurve. Noch deutlicher tritt dieses Verhalten in den von Herrn Prof. Beckmann gütigst mitgeteilten Zahlen zu Tage.

[1]) Diese Zeitschr. 6, 441, 444.

Diese Ergebnisse können als eine Bestätigung der Beobachtungen betrachtet werden, welche Tafel und Enoch[1]) bei der Alkylierung von Säureamiden gemacht haben. Bekanntlich sprachen die genannten Forscher die Vermutung aus, dass das Benzamid nicht nach der Formel $C_6H_5.CO.NH_2$, sondern nach der desmotropen $C_6H_5-C\begin{matrix}OH\\NH\end{matrix}$ zusammengesetzt sei, und das Gleiche hielten sie für eine Reihe anderer Amide für wahrscheinlich. Zu dem analogen Ergebnis führten die Arbeiten von Comstock und Kleeberg[2]) über das Formanilid. Auch Nef[3]) giebt den Säureamiden die allgemeine Formel $R-C\begin{matrix}OH\\NH\end{matrix}$ und hat weitere Argumente zu gunsten dieser Ansicht beigebracht. Legt man demgemäss dem Acetanilid und dem Formanilid die Formeln

$$CH_3-C\begin{matrix}OH\\N.C_6H_5\end{matrix} \quad \text{und} \quad H.C\begin{matrix}OH\\N.C_6H_5\end{matrix}$$

bei, so erscheinen diese Verbindungen als alkoholartige Körper, und dieser Auffassung entsprechen die kryoskopischen Anomalien dieser Verbindungen.

Auch das Urethan weist als Amidderivat der Kohlensäure ein analoges, abnormes Verhalten auf, welches durch Annahme der Formel $C(OH)\begin{matrix}NH\\OC_6H_5\end{matrix}$ statt des gebräuchlichen Symbols $CO\begin{matrix}NH_2\\OC_2H_5\end{matrix}$ seine Erklärung finden würde. Das Urethylan konnte wegen seiner geringen Löslichkeit in kaltem Benzol nur in stark verdünnten Lösungen untersucht werden, scheint sich jedoch dem Urethan völlig anzuschliessen. Beim Phenylurethan treten die Anomalien, wahrscheinlich infolge des wesentlich höheren Molekulargewichts, in erheblich abgeschwächter Form zu Tage.

Ein näheres kryoskopisches Studium der Säureamide, am besten in einem Lösungsmittel, welches dem Benzol analog wirkt, dabei aber jene Verbindungen reichlicher aufzunehmen vermag, erscheint wünschenswert, um festzustellen, ob die Säureamide allgemein sich wie hydroxylhaltige Körper verhalten. Noch zweckmässiger würde wahrscheinlich eine derartige Untersuchung mit Hilfe der Beckmannschen Siedemethode durchgeführt werden.

Auffallende Zahlen wurden schliesslich, wie Tabelle IV zeigt, bei der Untersuchung des Antipyrins, des Dimethylphenylpyrazolons, ge-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 103, 1550.
[2]) Am. chem. Journ. **12**, 493; Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2274.
[3]) Lieb. Ann. **270**, 287 ff.

wonnen. Selbst in sehr verdünnten Lösungen ist das kryoskopische Molekulargewicht dieses Körpers weit höher als das theoretische. Ob es sich hier um eine vereinzelte Ausnahme, wie beim Phenol, Thiophen und Pyrrol oder um eine allgemeine Erscheinung handelt, kann erst durch Untersuchung analoger Körper festgestellt werden; vorläufig kann für die Erscheinung eine Erklärung nicht gegeben werden.

Schlussbetrachtungen.

Die Frage, ob Benzol für die kryoskopische Untersuchung hydroxylhaltiger Verbindungen als Lösungsmittel Verwendung finden darf, ist bereits durch die Untersuchungen von Beckmann und Paternò im allgemeinen im bejahenden Sinne entschieden worden, und die Arbeiten von Herrn Ewing haben dies weiter bestätigt. So lange lediglich die Beobachtungen von Raoult vorlagen, welche für die meisten Substanzen nur bei einer bestimmten, nicht bei wechselnden Konzentrationen angestellt worden waren, musste allerdings vor der Anwendung des Benzols, sobald es sich um Hydroxylkörper handelte, gewarnt werden. Nachdem aber jetzt das Beobachtungsmaterial in erheblichster Weise vermehrt ist, und man vor allen Dingen nach Beckmanns Vorgang das Verhalten hydroxylierter Substanzen in sehr verdünnten Lösungen näher studiert hat, liegt kein Grund mehr vor, das Benzol bei der Untersuchung dieser Körper auszuschliessen. Nur darf man sich in diesen Fällen noch weniger als bei der Benutzung anderer Lösungsmittel mit ein oder zwei bei mittlerer Konzentration ausgeführten Bestimmungen begnügen, sondern man muss eine längere, die verschiedensten Konzentrationen umfassende Versuchsreihe anstellen unter besonderer Berücksichtigung sehr stark verdünnter Lösungen. Stellt man dann die gewonnenen Daten graphisch dar, so wird jeder mit den einschlägigen Verhältnissen Vertraute aus dem Verlauf der Kurve das richtige Molekulargewicht in der Regel mit derselben Sicherheit ableiten können, wie aus sog. normalen Bestimmungen. Nur bei Säuren wird man zweckmässiger Lösungsmittel wie Eisessig, Phenol etc. anwenden, jedenfalls aber die in Benzollösung erhaltenen Zahlen durch Bestimmungen in einem anderen Lösungsmittel kontrollieren. Ausserdem gilt das Gesagte natürlich nur für den gewöhnlichen Fall, dass man durch kryoskopische Bestimmungen ermitteln will, ob ein gewisses Molekulargewicht oder ein Vielfaches desselben das richtige ist. Handelt es sich aber zum Beispiel darum, festzustellen, ob das Molekulargewicht eines Körpers 150 oder 200 ist, dann hört bei hydroxylhaltigen Verbindungen die Verwertbarkeit des Benzols und analoger Lösungsmittel auf.

Anders steht es mit der zweiten Frage: Kann durch kryoskopische Untersuchungen in Benzollösung die Konstitution derartiger Körper festgestellt werden? Die Antwort auf diese Frage fällt leider vorläufig wenig befriedigend aus. Wohl können derartige Bestimmungen in manchen Fällen Andeutungen geben, aber sichere Argumente vermögen sie bei dem jetzigen Stande unserer darauf bezüglichen Kenntnisse kaum zu bieten. Völlig scheiden die gerade sehr zahlreichen Fälle aus, bei denen es sich um phenolartige Körper handelt, da ja die Phenole sich meist normal verhalten. Ob das Phloroglucin in Lösung Trioxybenzol oder Triketohexamethylen ist, ob den Oxyazokörpern die Hydroxyl- oder die Chinonformel zukommt etc., lässt sich zur Zeit auf kryoskopischem Wege nicht entscheiden.

Etwas günstiger liegen allerdings die Verhältnisse bei den aliphatischen Körpern, da deren Hydroxylverbindungen fast ausnahmslos in Benzol abnorme Depressionen liefern, während alle anderen Gruppen aliphatischer Verbindungen sich normal zu verhalten scheinen. Wo man daher bei aliphatischen Substanzen kryoskopische Anomalien beobachtet, darf man mit einiger Wahrscheinlichkeit auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe schliessen, wie dies z. B. oben für die Säureamide angenommen wurde. Doch zeigen die Versuche mit Acetessigester und den analogen Substanzen, dass auch auf diesem Gebiete die Verhältnisse keineswegs genügend geklärt sind, vielmehr noch ausgedehntere Untersuchungen angestellt werden müssen. Immerhin besteht die Hoffnung, dass durch systematische Forschungen, zumal wenn dieselben auch auf die Siedemethode ausgedehnt werden, schliesslich doch vielleicht eine Reihe von Gesetzmässigkeiten mit genügender Sicherheit festgestellt werden, die man für Konstitutionsbestimmungen unbedenklich verwerten kann.

Auch zur Entscheidung anderer Konstitutionsfragen können kryoskopische Versuche beitragen, wie die folgende Betrachtung lehrt. Bis jetzt ist noch keine Ausnahme von der Regel bekannt geworden, dass jede Säure in Benzollösung bei mittlerer Konzentration bimolekular erscheint. Hat man nun eine Substanz, die Säurecharakter zeigt, in der sich jedoch eine Karboxylgruppe nicht mit Sicherheit nachweisen lässt, so kann mitunter auf kryoskopischem Wege festgestellt werden, ob eine wahre Karbonsäure vorliegt oder nicht. Liefert die Substanz in Eisessig und Benzol annähernd die gleichen, von der Konzentration nur wenig beeinflussten Molekulargewichtswerte, so ist sie keine Säure, findet man dagegen das Molekulargewicht in Benzol annähernd doppelt so gross als in Eisessig, so spricht dies für den Säurecharakter der

Verbindung. Beispiele hierfür bieten die Dehydracetsäure und die Lapachosäure. Beide sind, wie man jetzt sicher weiss, keine Karbonsäuren, und beide verhalten sich im Einklang damit nach den Beobachtungen von Paternò[1]) in Benzollösung normal. Die kryoskopische Methode kann in solchen Fällen eine willkommene Bestätigung der Resultate liefern, welche man bei wasserlöslichen Substanzen durch Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit erhält. Hierbei werden bekanntlich Verbindungen, die nicht wahre Karbonsäuren sind, an dem abnorm niedrigen Werte der Konstante K erkannt, wofür unter anderen gleichfalls die Dehydracetsäure ein Beispiel bildet[2]).

[1]) L'impiego S. 660 u. 667.

[2]) Vergl. Ostwald, Abhandl. der math.-phys. Klasse der königl. sächs. Ges. d. Wiss. 15, 222.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

Über das optische Drehungsvermögen homologer und isomerer Terpenderivate.

Von

Arthur Binz.

In der jüngst erschienenen Abhandlung[1]) von Wallach, welche optisch aktive Derivate des Fenchons und Menthons zum Gegenstande hat, wird darauf hingewiesen, dass Untersuchungen dieser Körper geeignet erscheinen, bezüglich der Konfiguration der Moleküle und ihrem Einfluss auf das polarisierte Licht neue Gesetzmässigkeiten hervortreten zu lassen. Nur kurz sei an die Gründe hierfür erinnert:

Das Menthon, $C_{10}H_{18}O$, ist dem Fenchon, $C_{10}H_{16}O$, in vieler Beziehung analog; das gleiche gilt von den beiderseitigen Derivaten, und aus dem Menthon lassen sich zudem noch zwei isomere Menthylamine darstellen nebst zahlreichen Abkömmlingen. Solche optisch miteinander vergleichbare Reihen versprechen naturgemäss Aufschluss über eine Frage zu geben, die sich in aller Kürze vielleicht so fassen lässt: Giebt es ein dem Refraktionsäquivalent analoges Rotationsäquivalent für Atome oder Atomkomplexe?

Auf gütige Anregung und unter der Leitung von Herrn Professor Wallach habe ich das optische Verhalten jener Körper geprüft. Die Daten der Messungen sind in der eingangs genannten Abhandlung nur insoweit mitgeteilt, als es zur Vervollständigung des rein chemischen Bildes jener Terpenderivate nötig erschien. Das gesamte Beobachtungsmaterial aber sei an dieser Stelle niedergelegt zugleich mit den aus ihm ableitbaren Schlussfolgerungen in Betreff der soeben aufgeworfenen Frage.

Die chemische Beschaffenheit der hier angezogenen Substanzen und die Einzelheiten der beim Beginn der Arbeit als leitend aufgestellten Gesichtspunkte sind in der citierten Veröffentlichung von Wallach schon angegeben (a. a. O. S. 315 und 316), es genüge also hier der Hinweis darauf.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **276**, 296.

Methode der optischen Bestimmung.

Die Drehung der Polarisationsebene mass ich mit dem Polaristrobometer von Laurent. Ausser in zwei Fällen, die im Text besonders vermerkt sind, kam stets eine Flüssigkeitssäule von 2 dm Länge zur Anwendung. Als Lichtquelle diente, im Bunsenschen Brenner mit stark ziehendem Schornstein, eine Natriumflamme. Sehr zweckmässig zu ihrer Erzeugung erwies sich eine Mischung von gleichen Teilen Soda und Bromnatrium. Die Ablesungen am Nonius differierten meist nur um 3 Minuten. Bei Lösungen mit einer geringeren Konzentration als 2 % können dabei die Versuchsfehler bedeutende sein, da sich in solchen Fällen eine um 1 Minute irrige Ablesung durch einen Fehler von rund 30 Minuten im Werte für das spezifische Drehungsvermögen bemerkbar macht. Nun war aber bei der grossen Anzahl der oft schwierig rein darzustellenden Präparate das Arbeiten mit schwachen Konzentrationen nicht immer zu umgehen. Derartige Messungen haben dann wesentlich die Bedeutung von Kontrollbestimmungen. Die Molekularrotationen sind, soweit es möglich war, stets auf die Werte von $[\alpha]_D$ bezogen, welche bei starker Konzentration erhalten wurden. Zur bessern Übersicht seien diese Werte des spezifischen Drehungsvermögens, aus deren Mittel die Molekularrotationen berechnet wurden, durch Sperrdruck hervorgehoben

Es bedeutet im folgenden:

M das Molekulargewicht der aktiven Substanz,
S ihr Gewicht in Grammen,
P ihren Prozentgehalt in der Lösung,
L das Gewicht des Lösungsmittels in Grammen,
D das spezifische Gewicht der Lösung,
t die Temperatur des Beobachtungszimmers,
α den Mittelwert der abgelesenen Winkel,
l die Länge der Flüssigkeitssäule in Dezimetern,

$[\alpha]_D = \frac{100\,\alpha}{l\,D\,P}$ die spezifische Drehung für das Licht der Natriumflamme,

$[M]_D = [\alpha]_D \frac{M}{100}$ die molekulare Drehung.

Das spezifische Gewicht wurde mit einer Mohr-Westphalschen Wage gemessen. An eine bestimmte Temperatur band ich mich dabei nicht, da bei der Flüchtigkeit der zumeist angewandten Lösungsmittel, Äther, Essigäther und Chloroform, eine absolute Genauigkeit erreichen zu wollen, vollkommen aussichtslos erschien. Schon beim Einfüllen in die Polaristrobometerröhre ist eine Verdunstung des Lösungsmittels

nicht ganz zu vermeiden. Es dürfte also wohl die dritte Dezimale in D nicht mehr absolut genau sein, was übrigens das Resultat nicht entfernt in dem Masse beeinflusst wie die unvermeidlichen Fehler beim Ablesen von α es thun. Bei einer fünfprozentigen Lösung z. B. verschiebt sich der Wert von $[\alpha]_D$ nur um ungefähr 0·1°, wenn D sich in der dritten Dezimale um 2 Ziffern ändert.

Die zu untersuchenden Lösungen wurden erst 20 Minuten nach ihrer Fertigstellung in die Röhre gebracht. Während dieser Zeit standen sie neben dem Polaristrobometer, nahmen also die Temperatur des Beobachtungszimmers an. Besonders bei Lösungsmitteln mit grossem Ausdehnungskoëffizienten ist dies durchaus nötig, da andernfalls in der Röhre Volumkontraktion oder Druck entstehen kann. Es beziehen sich also die Prüfungen, welche ich zum Auffinden etwaiger Birotation anstellte, stets erst auf die Zeit nach jenen 20 Minuten.

I.

Optische Konstanten der Fenchonderivate.

Fenchonoxim, $C_{10}H_{16}NOH$. Schmp. 165°.

I. $S = 0{\cdot}7228$; L (Essigäther) $= 44{\cdot}259$; $P = 1{\cdot}60$.
$D = 0{\cdot}9121$; $t = 12{\cdot}5°$; $\alpha = +1{\cdot}513°$.
$[\alpha]_D = +51{\cdot}62°$.

II. $S = 0{\cdot}9833$; L (Essigäther) $= 42{\cdot}7443$; $P = 2{\cdot}24$.
$D = 0{\cdot}9115$; $t = 14°$; $\alpha = +2{\cdot}143°$.
$[\alpha]_D = +52{\cdot}28°$.

III. $S = 1{\cdot}0014$; L (Essigäther) $= 35{\cdot}7819$; $P = 2{\cdot}72$.
$D = 0{\cdot}911$; $t = 14{\cdot}5°$; $\alpha = +2{\cdot}609°$.
$[\alpha]_D = +52{\cdot}61°$.

Birotation zeigte sich nicht.

Fenchylamin[1] $C_{10}H_{17}NH_2$, Sdp. 195°, zeigte im 1 dm-Rohr[2] eine Drehung von
$\alpha = -22{\cdot}91$; $D = 0{\cdot}920$; $t = 9{\cdot}5°$; $l = 1$.
$[\alpha]_D = -24{\cdot}89°$.

Die Base kam ohne Lösungsmittel zur Untersuchung.

---

[1]) Für die alkoholische Lösung der Base fand Wallach (Ann. Chem. Pharm. **263**, 142) $[\alpha]_D = -24{\cdot}63°$. — Genaue Messungen werden dadurch sehr erschwert, dass das Fenchylamin begierig Kohlensäure anzieht und darum an der Luft ein sofort erstarrendes Karbonat bildet.

[2]) Um Missverständnissen vorzubeugen sei bemerkt, dass diese Messung und die des Linksmenthons auf S. 727 die einzigen sind, bei welchen kein 2 dm-Rohr zur Anwendung kam. Alle anderen Daten ohne Ausnahme beziehen sich auf eine Röhre von 2 dm Länge.

Formylfenchylamin[1]), $C_{10}H_{17}NH.HCO$. Schmp. 114°.

I. $S = 0.8324$; L (Chloroform) $= 21.150$; $P = 3.78$.
$D = 1.485$; $t = 2°$; $\alpha = -4.068°$.
$[\alpha]_D = -36.17°$.

II. $S = 0.8866$; L (Chloroform) $= 21.3214$; $P = 3.99$.
$D = 1.466$; $t = 11°$; $\alpha = -4.326°$.
$[\alpha]_D = -36.95°$.

Die Substanz zeigt Birotation, welche schon bei kurzer Beobachtung bemerkbar, nach zwölf Stunden aber verschwunden ist.

Acetylfenchylamin[2]), $C_{10}H_{17}NH.CH_3CO$. Schmp. 93.5°.

$S = 0.9950$; L (Chloroform) $= 20.655$; $P = 4.59$.
$D = 1.475$; $t = 3°$; $\alpha = -6.321°$.
$[\alpha]_D = -46.62°$.

Birotation zeigte sich nicht.

Propionylfenchylamin, $C_{10}H_{17}NH.C_2H_5CO$. Schmp. 123°.

I. $S = 1.1513$; L (Chloroform) $= 21.7934$; $P = 5.0$.
$D = 1.463$; $t = 5°$; $\alpha = -7.805°$.
$[\alpha]_D = -53.16°$.

II. $S = 0.8953$; L (Chloroform) $= 21.8243$; $P = 3.94$.
$D = 1.466$; $t = 10°$; $\alpha = -6.085°$.
$[\alpha]_D = -52.66°$.

Bei mehrstündiger Beobachtung zeigte sich keine Birotation.

Butyrylfenchylamin, $C_{10}H_{17}NH.C_3H_7CO$. Schmp. 77.5°.

I. $S = 0.4090$; L (Chloroform) $= 22.2228$; $P = 1.80$.
$D = 1.489$; $t = 4°$; $\alpha = -2.856°$.
$[\alpha]_D = -53.08°$.

II. $S = 0.4066$; L (Chloroform) $= 22.2687$; $P = 1.79$.
$D = 1.488$; $t = 4°$; $\alpha = -2.836°$.
$[\alpha]_D = -53.14°$.

---

[1]) Das Verhalten dieses Körpers ist ein abnormes, wie schon das plötzliche Schmelzen eines Teiles der Substanz tief unter 114° erkennen lässt. In Chloroform ist sie nicht ohne Trübung löslich. Vielleicht hat die letztere ihren Grund im Entstehen eines Polymerisationsproduktes, und hieraus erklärt sich wohl auch die kleine Verschiedenheit der für $[\alpha]_D$ gefundenen Werte.

[2]) Kontrollmessungen konnten leider nicht ausgeführt werden, da der Vorrat an Substanz erschöpft war. Es ist nämlich ihre Darstellung in reinem Zustande und in grössester Menge, wie es für physikalische Messungen nötig ist, mit vieler Mühe und ausserordentlichen Schwierigkeiten verknüpft.

Benzylidenfenchylamin, $C_{10}H_{17}N{=}CHC_6H_5$. Schmp. 42°.

I. $S = 1{\cdot}3420$; L (Chloroform) $= 21{\cdot}9118$; $P = 5{\cdot}77$.
$D = 1{\cdot}453$; $t = 8°$; $\alpha = +12{\cdot}281°$.
$[\alpha]_D = +\mathbf{73{\cdot}23°}$.

II. $S = 1{\cdot}4051$; L (Chloroform) $= 23{\cdot}190$; $P = 5{\cdot}71$.
$D = 1{\cdot}455$; $t = 8°$; $\alpha = +12{\cdot}145°$.
$[\alpha]_D = +\mathbf{73{\cdot}05°}$.

o-Oxybenzylidenfenchylamin,
$C_6H_4\langle^{OH\ (1)}_{CH{=}NC_{10}H_{17}\ (2)}$ Schmp. 94°.

I. $S = 0{\cdot}5420$; L $(CHCl_3) = 21{\cdot}2266$.
$P = 2{\cdot}49$; $D = 1{\cdot}486$.
$t = 5°$; $\alpha = +4{\cdot}883°$.
$[\alpha]_D = +65{\cdot}99°$.

Die Drehung änderte sich im Laufe von vier Stunden nicht.

II. $S = 1{\cdot}0776$; L $(CHCl_3) = 20{\cdot}5755$.
$P = 4{\cdot}97$; $D = 1{\cdot}471$.
$t = 6°$; $\alpha = +9{\cdot}75°$.
$[\alpha]_D = +\mathbf{66{\cdot}59°}$.

o-Methoxybenzylidenfenchylamin,
$C_6H_4\langle^{OCH_3\ (1)}_{CH{=}NC_{10}H_{17}\ (2)}$. Schmp. 56°.

I. $S = 1{\cdot}1526$; L $(CHCl_3) = 21{\cdot}4708$.
$P = 5{\cdot}09$; $D = 1{\cdot}460$.
$t = 10°$; $\alpha = +8{\cdot}84°$.
$[\alpha]_D = +\mathbf{59{\cdot}42°}$.

II. $S = 1{\cdot}2192$: L $(CHCl_3) = 20{\cdot}682$.
$P = 5{\cdot}56$; $D = 1{\cdot}4605$.
$t = 8°$; $\alpha = +9{\cdot}591°$.
$[\alpha]_D = +\mathbf{58{\cdot}98°}$.

Bei 50stündiger Beobachtung zeigte sich keine Birotation.

p-Oxybenzylidenfenchylamin,
$C_6H_4\langle^{OH\ (1)}_{CH{=}NC_{10}H_{17}\ (4)}$. Schmp. 175°.

Die erste Bestimmung ergab $[\alpha]_D = +77°$. Bei genauerer Untersuchung fand sich eine langsame Abnahme des Drehungsvermögens, welche nach achtzehn Stunden vollkommen zum Stillstand gekommen war.

$S = 0{\cdot}2612$; L $(CHCl_3) = 20{\cdot}1259$.
$P = 1{\cdot}28$; $D = 1{\cdot}4905$.
$t = 10°$; $\alpha = +2{\cdot}75°$.
$[\alpha]_D = +\mathbf{72{\cdot}00°}$.

p-Methoxybenzylidenfenchylamin,
$C_6H_4\langle^{OCH_3\ (1)}_{CH{=}NC_{10}H_{17}\ (4)}$. Schmp. 55°.

I. $S = 1{\cdot}0769$; L $(CHCl_3) = 20{\cdot}915$.
$P = 4{\cdot}89$; $D = 1{\cdot}468$.
$t = 5°$; $\alpha = +11{\cdot}216°$.
$[\alpha]_D = +\mathbf{78{\cdot}01°}$.

II. $S = 1{\cdot}1071$; L $(CHCl_3) = 21{\cdot}135$.
$P = 4{\cdot}97$; $D = 1{\cdot}4585$.
$t = 11°$; $\alpha = +11{\cdot}34°$.
$[\alpha]_D = +\mathbf{78{\cdot}10°}$.

Bei 16stündiger Beobachtung zeigte sich keine Birotation.

II.

Optische Konstanten der Links-Menthon-Derivate.

L-Menthon, $C_{10}H_{18}O$.

$\alpha = -24{\cdot}679°$, $D = 0{\cdot}8934$; $t = 24°$; $l = 99{\cdot}5$ mm.
$[\alpha]_D = -\mathbf{27{\cdot}67°}$.

L-Menthylamin, $C_{10}H_{19}NH_2$. Sdp. 205°.

I. 2·8172 g Base wurden in absolutem Alkohol gelöst und das Volumen der

R-Menthylamin, $C_{10}H_{19}NH_2$. Sdp. 205°

I. 3·1754 g Base wurden in absolutem Alkohol gelöst und das Volumen der

Lösung auf 25 ccm aufgefüllt[1])
$\alpha = -7{\cdot}19°$; $[\alpha]_D = -31{\cdot}90°$.

II. Ohne Lösungsmittel fand sich:
$\alpha = -65{\cdot}483°$; $t = 7°$; $D = 0{\cdot}860$[2]).
$[\alpha]_D = \mathbf{-38{\cdot}07°}$.

Lösung auf 25 ccm aufgefüllt[1]).
$\alpha = +2{\cdot}088°$; $[\alpha]_D = +8{\cdot}22°$.

II. Ohne Lösungsmittel fand sich:
$\alpha = +25{\cdot}493°$; $t = 6°$; $D = 0{\cdot}866$[2]).
$[\alpha]_D = \mathbf{+14{\cdot}71°}$.

Chlorwasserstoffsaures L-Menthylamin, $C_{10}H_{19}NH_2.HCl$.
Schmp.: über 270° Zersetzung.

I. $S = 1{\cdot}0501$; $L\,(H_2O) = 31{\cdot}4986$.
$P = 3{\cdot}2$; $D = 0{\cdot}998$.
$t = 20°$; $\alpha = -2{\cdot}29°$.
$[\alpha]_D = \mathbf{-35{\cdot}56°}$.

II. $S = 0{\cdot}7831$; $L\,(H_2O) = 25{\cdot}3446$.
$P = 2{\cdot}99$; $D = 1{\cdot}001$.
$t = 19°$; $\alpha = -2{\cdot}14°$,
$[\alpha]_D = \mathbf{-35{\cdot}66°}$.

Keine Birotation.

Chlorwasserstoffsaures R-Menthylamin, $C_{10}H_{19}NH_2.HCl$.
Schmp.: 189°.

I. $S = 0{\cdot}9901$; $L\,(H_2O) = 34{\cdot}704$.
$P = 2{\cdot}77$; $D = 1{\cdot}0022$.
$t = 15°$; $\alpha = +0{\cdot}958°$.
$[\alpha]_D = \mathbf{+17{\cdot}24°}$.

II. $S = 0{\cdot}3081$; $L\,(\ddot{A}ther) = 17{\cdot}698$.
$P = 1{\cdot}71$; $D = 0{\cdot}73$.
$t = 9°$ $\alpha = +0{\cdot}208°$.
$[\alpha]_D = +8{\cdot}34°$.

Keine Birotation.

Bromwasserstoffsaures L-Menthylamin, $C_{10}H_{19}NH_2.HBr$.
Schmp.: über 200° Zersetzung.
$S = 0{\cdot}9857$; $L\,(H_2O) = 32{\cdot}2748$.
$P = 2{\cdot}9$; $D = 1{\cdot}007$.
$t = 12°$; $\alpha = -1{\cdot}75°$.
$[\alpha]_D = \mathbf{-29{\cdot}32°}$.

Die Salze des *L*-Menthylamins sind in Äther nicht löslich. Der Vergleich des Einflusses von Wasser und Äther auf $[\alpha]_D$ musste sich also auf die rechtsdrehenden Substanzen beschränken.

Jodwasserstoffsaures L-Menthylamin, $C_{10}H_{19}NH_2.HJ$.
Schmp.: über 200° Zersetzung.
$S = 0{\cdot}9932$; $L\,(H_2O) = 34{\cdot}567$.
$P = 2{\cdot}79$; $D = 1{\cdot}009$.
$t = 12°$; $\alpha = -1{\cdot}393°$.
$[\alpha]_D = \mathbf{-24{\cdot}72}$.

Bromwasserstoffsaures R-Menthylamin, $C_{10}H_{19}NH_2.HBr$.
Schmp.: 224°.

I. $S = 0{\cdot}5099$; $L\,(H_2O) = 38{\cdot}576$.
$P = 1{\cdot}30$; $D = 1{\cdot}03$.
$t = 14°$; $\alpha = +0{\cdot}371°$.
$[\alpha]_D = \mathbf{+13{\cdot}83°}$.

II. $S = 0{\cdot}5116$; $L\,(\ddot{A}ther) = 36{\cdot}889$.
$P = 1{\cdot}36$; $D = 0{\cdot}729$.
$t = 12{\cdot}5°$; $\alpha = +0{\cdot}105°$.
$[\alpha]_D = +5{\cdot}26°$.

Jodwasserstoffsaures R-Menthylamin, $C_{10}H_{19}NH_2.HJ$. Schmp.: 270°.

$S = 1{\cdot}0024$; $L\,(H_2O) = 35{\cdot}428$.
$P = 2{\cdot}75$; $D = 1{\cdot}009$.
$t = 14{\cdot}5°$; $\alpha = +0{\cdot}655°$.
$[\alpha]_D = \mathbf{+11{\cdot}79}$.

---

[1]) $[\alpha]_D$ berechnet sich hier bekanntlich nach der Formel $[\alpha]_D = \frac{100\,\alpha}{l\,c}$, wo c die Anzahl Gramme aktiver Substanz in 100 ccm Lösung bedeutet.

[2]) Auch bei den Menthylaminen ist, wie beim Fenchylamin, die Festlegung der Konstanten schwierig, weil die Basen an der Luft sofort Karbonate bilden.

L-Formylmenthylamin, $C_{10}H_{19}NH.HCO$.
Schmp. 102°.

I. $S = 0{\cdot}5018$;
L (Essigäther) $= 22{\cdot}3147$.
$P = 2{\cdot}19$; $D = 0{\cdot}913$.
$t = 10{\cdot}5°$; $\alpha = -3{\cdot}07°$.
$[\alpha]_D = -76{\cdot}44°$.

II. $S = 0{\cdot}4985$;
L (Essigäther) $= 22{\cdot}471$.
$P = 2{\cdot}17$; $D = 0{\cdot}9135$.
$t = 11°$; $\alpha = -3{\cdot}033°$.
$[\alpha]_D = -76{\cdot}49°$.

III. $S = 1{\cdot}5232$; $L(CH_3OH) = 18{\cdot}9367$.
$P = 7{\cdot}44$; $D = 0{\cdot}8131$.
$t = 10°$; $\alpha = -10{\cdot}101°$.
$[\alpha]_D = -83{\cdot}43°$.

IV. $S = 0{\cdot}5208$; $L(CHCl_3) = 36{\cdot}7957$.
$P = 1{\cdot}39$; $D = 1{\cdot}486$;
$t = 8{\cdot}5°$; $\alpha = -3{\cdot}405°$.
$[\alpha]_D = -82{\cdot}09°$.

V. $S = 2{\cdot}0445$; $L(CHCl_3) = 37{\cdot}066$.
$P = 5{\cdot}22$; $D = 1{\cdot}4555$.
$t = 8{\cdot}5°$; $\alpha = -12{\cdot}625°$.
$[\alpha]_D = -82{\cdot}97°$.

VI. $S = 1{\cdot}9883$; $L(CHCl_3) = 35{\cdot}875$.
$P = 5{\cdot}25$; $D = 1{\cdot}457$.
$t = 6°$; $\alpha = -12{\cdot}821°$.
$[\alpha]_D = -83{\cdot}78°$.

L-Acetylmenthylamin, $C_{10}H_{19}NH.CH_3CO$.
Schmp. 143—144°.

I. $S = 0{\cdot}4968$;
L (Essigäther) $= 22{\cdot}415$.
$P = 2{\cdot}16$; $D = 0{\cdot}9118$.
$t = 13°$; $\alpha = -3{\cdot}016°$.
$[\alpha]_D = -76{\cdot}27°$.

II. $S = 0{\cdot}5045$; L(Essigäth.) $= 23{\cdot}915$.
$P = 2{\cdot}06$; $D = 0{\cdot}9117$.
$t = 13°$; $\alpha = -2{\cdot}896°$.
$[\alpha]_D = -76{\cdot}89°$.

III. $S = 0{\cdot}5039$; $L(CH_3OH) = 19{\cdot}454$.
$P = 2{\cdot}52$; $D = 0{\cdot}805$.
$t = 9°$; $\alpha = -3{\cdot}4°$.
$[\alpha]_D = -83{\cdot}64°$.

IV. $S = 1{\cdot}5208$; $L(CH_3OH) = 19{\cdot}071$.
$P = 7{\cdot}38$; $D = 0{\cdot}8133$,
$t = 10°$; $\alpha = -10{\cdot}292°$.
$[\alpha]_D = -85{\cdot}67°$.

R-Formylmenthylamin, $C_{10}H_{19}NH.HCO$.
Schmp. 116—117°.

I. $S = 0{\cdot}4993$;
L (Essigäther) $= 26{\cdot}7219$.
$P = 1{\cdot}83$; $D = 0{\cdot}9132$.
$t = 12°$; $\alpha = +1{\cdot}705°$.
$[\alpha]_D = +50{\cdot}89°$.

II. $S = 0{\cdot}5004$;
L (Essigäther) $= 27{\cdot}154$.
$P = 1{\cdot}809$; $D = 0{\cdot}9128$.
$t = 12°$; $\alpha = +1{\cdot}651°$.
$[\alpha]_D = +49{\cdot}98°$.

III. $S = 1{\cdot}5191$; $L(CH_3OH) = 19{\cdot}681$,
$P = 7{\cdot}16$; $D = 0{\cdot}812$.
$t = 11°$; $\alpha = +7{\cdot}366°$.
$[\alpha]_D = +63{\cdot}30°$.

IV. $S = 1{\cdot}2015$; $L(CHCl_3) = 21{\cdot}2137$.
$P = 5{\cdot}36$; $D = 1{\cdot}459$.
$t = 5°$; $\alpha = +8{\cdot}441°$.
$[\alpha]_D = +53{\cdot}96°$.

V. $S = 1{\cdot}2000$; $L(CHCl_3) = 21{\cdot}0393$.
$P = 5{\cdot}39$; $D = 1{\cdot}458$.
$t = 4°$; $\alpha = +8{\cdot}515°$.
$[\alpha]_D = +54{\cdot}11°$.

R-Acetylmenthylamin, $C_{10}H_{19}NH.CH_3CO$.
Schmp. 166—167°.

I. $S = 0{\cdot}4995$;
L (Essigäther) $= 27{\cdot}703$.
$P = 1{\cdot}77$; $D = 0{\cdot}9124$.
$t = 13°$; $\alpha = +1{\cdot}445°$.
$[\alpha]_D = +44{\cdot}71°$.

II. $S = 0{\cdot}3216$; L(Essigäth.) $= 22{\cdot}253$.
$P = 1{\cdot}42$; $D = 0{\cdot}9132$.
$t = 10°$; $\alpha = +1{\cdot}183°$.
$[\alpha]_D = +45{\cdot}48°$.

Drehung nach 24 Stunden noch ungeändert.

III. $S = 1{\cdot}1289$; $L(CH_3OH) = 19{\cdot}8069$.
$P = 5{\cdot}39$; $D = 0{\cdot}810$.
$t = 10°$; $\alpha = +4{\cdot}263°$.
$[\alpha]_D = +48{\cdot}80°$.

Drehung nach 24 Stunden noch ungeändert.

V. $S = 0.5576$; $L\ (CHCl_3) = 37.080$.
$P = 1.48$; $D = 1.483$.
$t = 9°$; $\alpha = -3.616°$.
$[\alpha]_D = -82.29°$.

VI. $S = 2.0777$; $L\ (CHCl_3) = 36.642$.
$P = 5.36$; $D = 1.4525$.
$t = 9°$; $\alpha = -12.741°$.
$[\alpha]_D = -81.73°$.

VII. $S = 1.1943$; $L\ (CHCl_3) = 21.1467$.
$P = 5.34$; $D = 1.4515$.
$t = 10°$; $\alpha = -12.71°$.
$[\alpha]_D = -81.90°$.

L-Propionylmenthylamin,
$C_{10}H_{19}NH.C_2H_5CO$. Schmp. 88—89°.

I. $S = 0.4934$;
L (Essigäther) $= 22.614$.
$P = 2.13$; $D = 0.911$.
$t = 13°$; $\alpha = -2.61°$.
$[\alpha]_D = -67.26°$.

II. $S = 1.9241$; $L(CH_3OH) = 19.6061$.
$P = 8.93$; $D = 0.8148$.
$t = 8°$; $\alpha = -11.362°$.
$[\alpha]_D = -78.02°$.

III. $S = 1.9052$; $L(CH_3OH) = 19.4939$.
$P = 8.9$; $D = 0.8148$.
$t = 8°$; $\alpha = -11.335°$.
$[\alpha]_D = -78.12°$.

IV. $S = 0.5095$;
$L\ (C_2H_5OH) = 19.0669$.
$P = 2.6$; $D = 0.8045$.
$t = 9°$; $\alpha = -3.183°$.
$[\alpha]_D = -76.02°$.

V. $S = 1.1678$; $L\ (CHCl_3) = 21.7646$.
$P = 5.09$; $D = 1.462$.
$t = 5°$; $\alpha = -11.396°$.
$[\alpha]_D = -76.53°$.

L-Butyrylmenthylamin,
$C_{10}H_{19}NH.C_3H_7CO$. Schmp. 80°.

I. $S = 0.5038$;
L (Essigäther) $= 22.522$.
$P = 2.19$; $D = 0.9119$.
$t = 12.5°$; $\alpha = -2.583°$.
$[\alpha]_D = -64.75°$.

IV. $S = 0.4041$; $L\ (CHCl_3) = 20.945$.
$P = 1.89$; $D = 1.493$.
$t = 4°$; $\alpha = +2.93°$,
$[\alpha]_D = +51.84°$.

V. $S = 0.9729$; $L\ (CHCl_3) = 21.0984$.
$P = 4.4$; $D = 1.468$.
$t = 5°$; $\alpha = +6.545°$.
$[\alpha]_D = +50.57°$.

Drehung nach $2^1/_2$ Stunden noch unverändert.

R-Propionylmenthylamin,
$C_{10}H_{19}NH.C_2H_5CO$. Schmp. 150°.

I. $S = 0.5089$;
L (Essigäther) $= 27.107$.
$P = 1.84$; $D = 0.9134$.
$t = 12°$; $\alpha = +1.361°$.
$[\alpha]_D = +40.45°$.

II. $S = 0.5002$; L(Essigäth.) $= 27.166$.
$P = 1.807$; $D = 0.913$.
$t = 12°$; $\alpha = +1.306°$.
$[\alpha]_D = +39.56°$.

III. $S = 1.5208$; $L(CH_3OH) = 19.6199$.
$P = 7.19$; $D = 0.8125$.
$t = 9°$; $\alpha = +6.348°$.
$[\alpha]_D = +54.30°$.

IV. $S = 0.5932$; $L\ (CHCl_3) = 21.3593$
$P = 2.7$; $D = 1.449$.
$t = 8°$; $\alpha = +3.64°$.
$[\alpha]_D = +46.48°$.

V. $S = 1.2582$; $L\ (CHCl_3) = 21.547$.
$P = 5.51$; $D = 1.453$.
$t = 8°$; $\alpha = +7.238°$.
$[\alpha]_D = +45.14°$.

R-Butyrylmenthylamin,
$C_{10}H_{19}NH.C_3H_7CO$. Schmp. 105°.

I. $S = 0.5035$;
L (Essigäther) $= 27.778$.
$P = 1.78$; $D = 0.9114$.
$t = 13.5°$; $\alpha = +1.156°$.
$[\alpha]_D = +35.64°$.

II. $S = 0.5123$; L (Essigäther) $= 22.491$.
$P = 2.22$; $D = 0.9122$.
$t = 12°$; $\alpha = -2.595°$.
$[\alpha]_D = -63.58°$.

III. $S = 0.5944$; $L\,(CHCl_3) = 21.457$.
$P = 2.69$; $D = 1.479$.
$t = 4°$; $\alpha = -5.651°$.
$[\alpha]_D = -70.87°$.

IV. $S = 1.0062$; $L\,(CHCl_3) = 21.5007$.
$P = 4.47$; $D = 1.464$.
$t = 4°$; $\alpha = -9.438°$.
$[\alpha]_D = -72.10°$.

II. $S = 1.1011$; $L\,(CHCl_3) = 21.428$.
$P = 4.88$; $D = 1.457$.
$t = 6°$; $\alpha = +5.781°$.
$[\alpha]_D = +40.59°$.

Nach mehrstündigem Stehen ist die Drehung unverändert.

Es möge nun eine Zusammenstellung der wichtigsten in dieser Arbeit mitgeteilten Daten folgen, und zwar seien nur die im Text schon hervorgehobenen berücksichtigt, da sie bei annähernd gleicher und nicht zu schwacher Konzentration erhalten wurden und daher zur Berechnung der Molekularrotationen tauglich und unter einander vergleichbar sind. Einige andere hierher gehörige und darum mit aufgenommene Zahlen entstammen den Arbeiten von Wallach und von Beckmann.

Aktive Substanz	Lösungsmittel	$[\alpha]_D$	Differenz	$[M]_D$	Differenz
Fenchylamin, $C_{10}H_{17}NH_2$ (aus Rechtsfenchon)	—	−24.89°		−38.00°	
Formylfenchylamin, $C_{10}H_{17}NH.COH$	Chloroform	−36.56		−66.04	
Acetylfenchylamin, $C_{10}H_{17}NH.COCH_3$	Chloroform	−46.62	10.06	−90.73	24.69
Propionylfenchylamin, $C_{10}H_{17}NH.COC_2H_5$	Chloroform	−53.16	6.54	−110.88	20.15
Butyrylfenchylamin, $C_{10}H_{17}NH.COC_3H_7$	Chloroform	−53.11	0.05	−118.19	7.31
Benzylidenfenchylamin, $C_{10}H_{17}N.CHC_6H_5$	Chloroform	+73.14		+175.90	
o-Oxybenzylidenfenchylamin, $C_{10}H_{17}N.CHC_6H_4OH$	Chloroform	+66.59		+170.77	
p-Oxybenzylidenfenchylamin, $C_{10}H_{17}N.CHC_6H_4OH$	Chloroform	+72.00	5.41	+184.65	13.88
o-Methoxybenzylidenfenchylamin, $C_{10}H_{17}N.CHC_6H_4OCH_3$ . . .	Chloroform	+59.20		+160.09	
p-Methoxybenzylidenfenchylamin, $C_{10}H_{17}N.CHC_6H_4OCH_3$ . . .	Chloroform	+78.05	18.85	+211.07	50.98
Rechtsfenchon[1]), $C_{10}H_{16}O$. . .	—	+71.97		+109.14	
Fenchonoxim, $C_{10}H_{16}NOH$ (aus Rechtsfenchon)	Essigäther	+52.44		+87.40	

[1]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **263**, 132.

Aktive Substanz	Lösungsmittel	$[\alpha]_D$	Differenz	$[M]_D$	Differenz
L-Menthylamin, $C_{10}H_{19}NH_2$ . .	Alkohol	— 31·90°			
L-Menthylamin, ohne Lösungsmittel	—	— 38·07	6·17°	— 58·90°	9·15°
L-Ion[1]), $C_{10}H_{19}NH_3$	Wasser	— 43·70	5·63	— 68·05	
R-Menthylamin, $C_{10}H_{19}NH_2$ . .	Alkohol	+ 8.22			
R-Menthylamin, ohne Lösungsmittel	—	+ 14·71	6·49	+ 22·76	10·17
R-Ion[1]) $C_{10}H_{19}NH_3$	Wasser	+ 21·45	6·74	+ 32·93	
L-Formylmenthylamin, $C_{10}H_{19}NH.COH$	Chloroform	— 83·37		— 152·27	
L-Acetylmenthylamin, $C_{10}H_{19}NH.COCH_3$	Chloroform	— 81·81	1·56	— 160·84	8·57
L-Propionylmenthylamin, $C_{10}H_{19}NH.COC_2H_5$	Chloroform	— 76·53	5·28	— 161·15	0·31
L-Butyrylmenthylamin, $C_{10}H_{19}NH.COC_3H_7$	Chloroform	— 72·10	4·43	— 161·90	0·75
R-Formylmenthylamin, $C_{10}H_{19}NH.COH$	Chloroform	+ 54·03		+ 98·68	
R-Acetylmenthylamin, $C_{10}H_{19}NH.COCH_3$	Chloroform	+ 50·57	3·46	+ 99·42	0·74
R-Propionylmenthylamin, $C_{10}H_{19}NH.COC_2H_5$	Chloroform	+ 45·14	5·43	+ 95·05	4·37
R-Butyrylmenthylamin, $C_{10}H_{19}NH.COC_3H_7$	Chloroform	+ 40·59	4·55	+ 91·14	3·91
L-Menthon, $C_{10}H_{18}O$	—	— 27·67°		— 42·52	
L-Menthonoxim[2]), $C_{10}H_{18}NOH$	Alkohol	— 41·97		— 70·79	
Salzsaures *L*-Menthonoxim[2]), $C_{10}H_{18}NOH.HCl$	Alkohol	— 61·16	19·19	— 125·40	54·61
R-Menthon[2]), $C_{10}H_{18}NOH$, . . .	Alkohol	— 4·85		— 8.18	
Salzsaures *R*-Menthonoxim[2]), $C_{10}H_{18}NOH.HCl$	Alkohol	— 24·48	19·63	— 50·19	42·01

In der Einleitung zu dieser Arbeit wurde die Frage gestellt: Giebt es ein dem Refraktionsäquivalent analoges Rotationsäquivalent für Atome oder Atomkomplexe? Wie ein Blick auf die Formeln der optisch gemessenen Substanzen lehrt, ist versucht worden, der Lösung jenes allgemeinen Problemes durch folgende speziellere Fragestellung näher zu kommen: In welchem Sinne und um wie viel ändert sich das Drehungsvermögen, wenn man am asymmetrischen Kohlenstoffatom einen Substituenten nacheinander durch andere ersetzt? In Bezug hierauf scheinen einige in obiger Tabelle verzeichnete Daten von Bedeutung:

I. Änderungen des Drehvermögens in der Reihe des Fenchylamins. Die Art der Atomgruppierung am asymmetrischen Kohlen-

[1]) Siehe Seite 734.

[2]) Beckmann, Ann. Chem. Pharm. **250**, 360.

stoffatom[1]) des Fenchylamins liess sich auf zweifache Weise abwandeln. Anstatt eines seiner ursprünglichen Substituenten, NH_2, wurden ihm zuerst Atomkomplexe der Formel *NH.RCO*, sodann andere von dem allgemeinen Schema $N=R_1$ angefügt. Hier bedeutet R ein Alkylradikal, R_1 einen Benzolkern; es beziehen sich also jene Bezeichnungen einerseits auf Formylfenchylamin und seine Homologen, anderseits auf die Körper von der Art des Benzylidenfenchylamins. Dabei ergab sich: Das als Ausgangsmaterial dienende Fenchylamin ist linksdrehend; die Gruppen *NH.RCO* vermehren in allen Fällen die Linksdrehung der ursprünglichen Base; ebenso ausnahmslos aber verursachen die Gruppen $N=R_1$ eine starke Rechtsdrehung. Dies sind auffallende Regelmässigkeiten, für welche eine endgültige Erklärung sich einstweilen wohl noch nicht finden lässt.

Bemerkenswert ist ferner, dass bei Formylfenchylamin und seinen Homologen weder in den Werten von $[\alpha]_D$ noch in denen von $[M]_D$ ein konstanter Zuwachs sich zeigt, der als charakteristisch für die Gruppe CH_2 angesprochen werden könnte. Dennoch wäre es, wie sich unten noch ergeben wird, voreilig geschlossen, wollte man auf Grund dessen das Vorhandensein solch eines Rotationsäquivalentes überhaupt verneinen.

Das wichtigste Resultat aber der Messungen in der Fenchonreihe ist die Festlegung der Thatsache, *dass ortsisomere Körper*, wie das *o*- und *p*-Oxybenzylidenfenchylamin, *verschieden starkes Drehungsvermögen besitzen*. Soweit ich aus der Literatur ersehen konnte, hat man Ähnliches bisher nur[2]) bei Stellungsisomeren gefunden, hier jedoch betrugen die Unterschiede der Werte von $[M]_D$ stets nur einige wenige Grad, nicht wie bei den Methoxybenzylidenfenchylaminen rund 51°.

Die Gruppen $N=R_1$ wirken also verschieden, jenachdem ob R_1 Hydroxyl und Methoxyl in Ortho- oder in Parastellung enthält. Damit ist wohl die Unhaltbarkeit der sonst so geistvollen, in jüngster Zeit vielbesprochenen Hypothese von Guye[3]) bewiesen, welcher die Änderung des Drehungsvermögens als eine Funktion des Molekulargewichtes der am asymmetrischen Kohlenstoffatom angefügten Gruppen hinstellt. Wäre Guyes Ansicht richtig, so dürften ortsisomere Körper kein verschiedenes Drehungsvermögen aufweisen.

---

[1]) Ob das Fenchylamin ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome im Moleküle hat, steht zur Zeit noch nicht fest. Vgl. Wallach, Ann. Chem. Pharm. 275, 163.

[2]) Vielleicht kann man das weiter unten aufgeführte Beispiel der Santonsäure und Parasantonsäure als hierher gehörig betrachten. Man weiss aber wohl noch nicht sicher, in welche Gattung von Isomeren sie einzureihen sind.

[3]) Arch. d. scienc. phys. et nat. 15, 97.

Dass für Ortho- und Paraoxybenzylidenfenchylamin $[\alpha]_D$ nicht gleich ist, könnte mit der Ungleichheit ihrer Phenolnatur in Zusammenhang gebracht werden, deren saure Eigenschaft mit der Stellung des Hydroxyls sich wahrscheinlich ändert. Nun zeigen aber auch die chemisch indifferenten, einander so ähnlichen Methoxyverbindungen solch einen grossen Unterschied im Drehungsvermögen, dass man versucht ist, die rein äusserliche Gestaltung des Moleküls als massgebend für seine Einwirkung auf das polarisierte Licht anzusprechen. Vielleicht nur aus diesem Grunde wirkt auch die Gruppe $N = R_1$ so ganz anders wie $NH.RCO$.

II. Regelmässigkeiten in den optischen Konstanten der Menthylamingruppe. — Die Zahlen der Tabelle auf S. 732 besagen, dass die beiden Menthylamine entgegengesetztes, aber ungleich starkes Drehungsvermögen besitzen[1]), dass ferner ihre Derivate zwar den gleichen Drehungssinn zeigen, wie die entsprechenden Basen, letztere dagegen in der Drehungsstärke ausnahmslos übertreffen. Es liegen hier also die Verhältnisse genau ebenso wie beim Fenchylamin und seinen Abkömmlingen — eine gewiss beachtenswerte Regelmässigkeit.

Besonders merkwürdig aber ist *die Gleichheit gewisser Differenzen:* Es gilt dies zunächst für die Unterschiede (6·17° und 6·49°) derjenigen Werte von $[\alpha]_D$, welche den Basen in alkoholischer Lösung einerseits, in freiem Zustande anderseits zukommen. Nahezu gleich sind ferner die Differenzen von $[\alpha]_D$ und $[M]_D$ (5·63° und 6·74°, bezw. 9·15° und 10·17°) bezüglich der Basen und der zugehörigen Ionen $C_{10}H_{19}NH_3$. Die Bedeutung dieser Ionen ergiebt sich aus den Messungen, welche mit den Salzen der Menthylamine in wässeriger Lösung angestellt wurden. Es fanden sich dabei folgende Werte[2]):

Aktive Substanz in wässeriger Lösung	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Chlorwasserstoffsaures *L*-Menthylamin, $C_{10}H_{19}NH_2.HCl$	— 35·61°	— 68·05°
Bromwasserstoffsaures *L*-Menthylamin, $C_{10}H_{19}NH_2.HBr$	— 29·32	— 69·04
Jodwasserstoffsaures *L*-Menthylamin, $C_{10}H_{19}NH_2.HJ$	— 24·72	— 69·77
Chlorwasserstoffsaures *R*-Menthylamin, $C_{10}H_{19}NH_2.HCl$	+ 17·24	+ 32·94
Bromwasserstoffsaures *R*-Menthylamin, $C_{10}H_{19}NH_2.HBr$	+ 13·83	+ 32·56
Jodwasserstoffsaures *R*-Menthylamin, $C_{10}H_{19}NH_2.HJ$	+ 11·79	+ 33·28

Wie hier ersichtlich, zeigen die Salze ein und derselben Base die gleiche Molekularrotation[3]). Im Hinblick auf die bekannten Messungen

[1]) Die Erklärung hierfür siehe Wallach, Ann. Chem. Pharm. **276**, 297.

[2]) Siehe Seite 728.

[3]) In ätherischer Lösung ist die Drehung natürlich eine ganz andere. Vgl. S. 728.

von Oudeman[1]) war dies vorauszusehen. Es bedeuten eben jene Zahlen die Molekularrotation der Ionen $C_{10}H_{19}NH_3$, denn in diese und in das betreffende Halogen dissociieren die Salze, wenn sie in Wasser gelöst werden. Nimmt man die Mittelwerte aus den in der letzten Tabelle für $[M]_D$ gegebenen Zahlen, so ergeben sich als optische Konstanten der Ionen $-68{\cdot}05^0$ und $+32{\cdot}93^0$, wie sie auf S. 732 verzeichnet sind[2]).

Es folgen in der Tabelle (S. 732) nunmehr die Formylmenthylamine und ihre Homologen. Ihr optisches Verhalten wurde, wie oben ersichtlich, in Bezug auf mehrere Substanzen als Lösungsmittel und bei verschiedener Konzentration untersucht; es ist daher zunächst zu konstatieren, inwiefern das Drehungsvermögen davon beeinflusst wird. Eine Betrachtung der experimentellen Daten ergiebt, dass die Rotationen von Konzentrationsschwankungen in hohem Grade unabhängig sind. Die Lösungsmittel dagegen wirken verschieden, aber nicht ohne eine gewisse Regelmässigkeit. Es ist die spezifische Drehung in Essigäther ausnahmslos geringer wie in Chloroform. Der Unterschied bleibt sich aber nicht gleich, sondern schwankt zwischen 5 und 15 Grad. In Chloroform, Methyl- und Äthylalkohol dagegen zeigt sich meist dieselbe Stärke der Rotation. Bei Aufstellung der Tabelle wurden nur die für Chloroform geltenden Zahlen berücksichtigt. Die dabei zutage tretenden Gesetzmässigkeiten erleiden aber durch die Verschiedenheit der Lösungsmittel nur eine geringe Störung, wie unten des näheren ausgeführt werden wird.

Diese Gesetzmässigkeiten zeigen sich nun in folgendem: Die Werte von $[\alpha]_D$, auffallender Weise nicht die von $[M]_D$, fallen sowohl bei den Rechts-, wie bei den Links-Verbindungen von Formylmenthylamin zu Butyrylmenthylamin stetig ab. Ein für CH_2 vollkommen konstanter Zuwachs tritt dabei nicht zutage, wohl aber ist die Differenz zwischen *L*-Acetyl- und *L*-Propionylverbindung fast genau gleich der zwischen *R*-Acetyl- und *R*-Propionylmenthylamin. Ebenso darf man wohl die Unterschiede von $4{\cdot}43^0$ und $4{\cdot}55^0$ zwischen den Propionyl- und Butyrylmenthylaminen für die Theorie als identisch ansehen. Hierzu passt vollkommen die annähernde Gleichheit der Differenzen 19·19 und 19·63

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. **9**, 635. S. auch Hädrich, diese Zeitschrift XII. 476.

[2]) Aus ihnen lassen sich durch Division mit einem Hundertstel des betreffenden Molekulargewichtes die zugehörigen Werte von $[\alpha]_D$ berechnen. Da nun die Molekulargewichte von $C_{10}H_{19}NH_2$ und $C_{10}H_{19}NH_3$ nahezu übereinstimmen, so ergeben sich naturgemäss auch für die Werte von $[\alpha]_D$ gleiche Differenzen zwischen Basen und Ionen (siehe Tabelle auf S. 728).

bei den von Beckmann für die Menthonoxime und ihre Salzsäure-Additionsprodukte gefundenen Werte von $[\alpha]_D$.

Viel deutlicher noch blicken diese Regelmässigkeiten durch, wenn man entsprechende Glieder der Rechts- und der Linksreihe miteinander vergleicht[1]).

	$[\alpha]_D$ in Essigäther	Differenz	$[\alpha]_D$ in Chloroform	Differenz
L-Formylmenthylamin	— 76.47	26.04	— 83.37	29.34
R-Formylmenthylamin	+ 50.43		+ 54.03	
L-Acetylmenthylamin	— 76.58	31.49	— 81.81	31.24
R-Acetylmenthylamin	+ 45.09		+ 50.57	
L-Propionylmenthylamin	— 67.26	27.25	— 76.53	31.39
R-Propionylmenthylamin	+ 40.01		+ 45.14	
L-Butyrylmenthylamin	— 64.16	28.52	— 72.10	31.51
R-Butyrylmenthylamin	+ 35.64		+ 40.59	

Hier sind die für Essigäther als Lösungsmittel geltenden Zahlen, welche in der grossen Tabelle nicht berücksichtigt wurden, hinzugezogen; da sie sich durchweg auf einen sehr geringen Prozentgehalt der Flüssigkeit an aktiver Substanz beziehen, so erscheinen sie minder zuverlässig wie die in Chloroform, mit welchem sich starke Konzentrationen erzielen liessen. Die Differenzen der letzten Spalte sind also die massgebenden. Dennoch lässt sich hier beweisen, was oben schon behauptet wurde, dass die zufälligen Einflüsse der Lösungsmittel das Vorhandensein der hier durchblickenden Gesetzmässigkeiten nicht in Frage stellen können, denn auch die Differenzen der zweiten Spalte sind annähernd konstant, und einmal zeigt sich sogar der charakteristische Unterschied von rund 31°, welcher in der vierten Spalte so bemerkenswert hervortritt.

Auch ein Vergleich von *R*- und *L*-Basen und *R*- und *L*-Ionen liefert fast gleiche Differenzen:

L-Menthylamin, $C_{10}H_{19}NH_2$,	$[\alpha]_D$ =	— 38.07°
R-Menthylamin, $C_{10}H_{19}NH_2$,	$[\alpha]_D$ =	+ 14.71°
	Differenz =	23.36.
L-Ion, $C_{10}H_{19}NH_3$,	$[\alpha]_D$ =	— 43.70°
R-Ion, $C_{10}H_{19}NH_3$,	$[\alpha]_D$ =	+ 21.45°
	Differenz =	22.25.

[1]) Die Differenzen sind hier und im folgenden ohne Rücksicht auf die Vorzeichen gebildet. Man darf dies unter der Voraussetzung, dass zu jedem Körper ein vollkommenes Spiegelbild gehört, welches sich zu ihm verhält wie die *R*-Weinsäure zur *L*-Weinsäure.

Eine Erklärung des Wesens der hier zu vermutenden Gesetzmässigkeit möge nur insoweit versucht werden, als der Umfang des Beobachtungsmateriales dazu berechtigt. Erst wenn anderweitige experimentelle Daten vorliegen, werden endgültige Schlüsse erlaubt sein; will man sich dennoch jetzt schon über die Ursache des Beobachteten eine Vorstellung machen, so erscheint etwa die folgende aus den Thatsachen am ehesten ableitbar:

Die Menthylamine sind bekanntlich geometrisch isomer, d. h. sie unterscheiden sich durch die nachstehend verzeichnete Stellung der Atomgruppen in Bezug auf eine durch den Benzolring gehende Symmetrieebene[1]):

$$\begin{array}{c|c} C_3H_7 & H \\ NH_2 & H \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c|c} C_3H_7 & H \\ H & NH_2 \end{array}$$

Vorausgesetzt, dass die erste Konfiguration dem *L*-Menthylamin entspricht, welchem die Molekularrotation — 58·90° zukommt, so gilt die zweite Konfiguration für die *R*-Base mit $[M]_D = +22{\cdot}76°$. Die Differenz[2]) beider Zahlen ist 36·14; sie lässt sich bezeichnen als der optische Effekt des Platzwechsels von NH_2 und H.

Multipliziert man nun die Zahlen, welche in der letzten Spalte der Tabelle auf S. 736 verzeichnet sind, mit den Molekulargewichten der entsprechenden Körper, so erhält man als Differenzen der Molekularrotationen: 53·59°, 61·42°, 66·10°, 70.76°. Es bedeutet hier analog dem obigen:

53·59° den optischen Effekt des Platzwechsels von H und $NH.HCO$,
61·42° „ „ „ „ „ „ H „ $NH.CH_3CO$
66·10° „ „ „ „ „ „ H „ $NH.C_2H_5CO$
70·76° „ „ „ „ „ „ H „ $NH.C_3H_7CO$.

Die Differenzen

70·76° — 66·10° = 4·66°
66·10° — 61·42° = 4·68°
61·42° — 53·59° = 7·83°.

müssen dann für den optischen Effekt des Platzwechsels von CH_2 charakteristisch sein, da die Gruppen $NH.HCO$ bis $NH.C_3H_7CO$ sich untereinander durch den Zuwachs von CH_2 unterscheiden. In den beiden ersten Fällen scheint nun thatsächlich eine Konstante vorzuliegen, die eine Art von Rotationsäquivalent bedeutet. Die Zahl 7·83 weicht zwar stark ab, doch kommen bei ihr die Formylverbindungen in Be-

[1]) Siehe Wallach, Ann. Chem. Pharm. **276**, 299.

[2]) Betreffs der Nichtberücksichtigung der Vorzeichen siehe die Anmerkung auf Seite 736.

tracht, und diese verhalten sich bekanntermassen in Bezug auf physikalische Regelmässigkeiten homologer Reihen oftmals abnorm. Vielleicht ist also die Grösse 4·67° für CH_2 charakteristisch.

Dass die Werte von $[M]_D$ in den Reihen der Menthylamin- und Fenchylaminderivate so unregelmässig verlaufen, wenn man von jedem Körper zu dem ihm homologen fortschreitet, ist eine Thatsache, welche sich in Bezug auf andere Körper auch bei einigen in der Litteratur verzeichneten Angaben[1]) feststellen lässt.

Dahin gehören folgende Daten, die einer Arbeit von Pictet[2]) entnommen sind:

Aktive Substanz in Alkohol gelöst	$[M]_D$	Differenz
Diacetylweinsäuremethyläther . .	— 37·2°	40·1°
Diacetylweinsäureäthyläther . .	+ 2·9	19·4
Diacetylweinsäurepropyläther . .	+ 22·3	
Dibenzoylweinsäuremethyläther .	— 372·0	146·9
Dibenzoylweinsäureäthyläther . .	— 225·1	

Auch die von E. Fischer untersuchten Körper der Zuckergruppe ergeben nicht die leiseste Andeutung einer Gesetzmässigkeit:

Aktive Substanz in Alkohol gelöst	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
d-Mannohexose[3]) $CH_2OH(CHOH)_4COH$ . .	+ 12·96°	+ 23·3°
d-Mannoheptose[3]), $CH_2OH(CHOH)_5COH$.	+ 85·05	+ 178·2
d-Mannooktose[3]), $CH_2OH(CHOH)_6COH$ . .	— 3·3	— 7·9
d-Mannononose[3]), $CH_2OH(CHOH)_7COH$. .	+ 50·0	+ 134·7
d-Glukose[4]), $CH_2OH(CHOH)_4COH$	+ 52·6	+ 94·4
α-Glukoheptose[5]), $CH_2OH(CHOH)_5COH$.	— 19·7	— 41·3
α-Glukooktose[6]), $CH_2OH(CHOH)_6COH$ . .	— 50·5	— 120·9
Rhamnose[7]), $CH_3(CHOH)_4COH$	+ 8·5	+ 13·9
Rhamnohexose[7]), $CH_3(CHOH)_5COH$	— 61·4	— 118·8
Rhamnoheptose[7]), $CH_3(CHOH)_6COH$ . . .	+ 8·4	+ 18·8
Rhamnit[7]), $CH_3(CHOH)_4CH_2OH$	+ 10·7	+ 17·7
Rhamnohexit[7]), $CH_3(CHOH)_5CH_2OH$ . . .	+ 14·0	+ 27·4

[1]) Messungen, welche homologe oder isomere Körper zum Gegenstand haben und deren Resultate mit Lösungsmittel und Konzentration nicht allzusehr variieren, sind in der Litteratur nur spärlich anzutreffen. Die hier versuchte Zusammenstellung des wichtigsten daraus bietet insofern neues, als die Originalabhandlungen meist nur die Werte von $[\alpha]_D$ enthalten, nicht aber die von $[M]_D$.

[2]) Jahresbericht der Chemie 1882, 854.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2239.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2619.

[5]) Ann. Chem. Pharm. **270**, 75.

[6]) Ann. Chem. Pharm. **270**, 97.

[7]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 3827.

Ein Fall der mit der Bildung isomerer Menthylamine Ähnlichkeit hat, optisch aber keine Regelmässigkeit zeigt, ist der von Wallach und Conrady[1]) untersuchte:

Aktive Substanz in Chloroform gelöst	$[M]_D$	Differenz
Limonen-α-Nitrosochlorid, $C_{10}H_{16}NOCl$	— 632·8°	464·2
Limonen-α-Nitrolpiperidin, $C_{10}H_{16}NOC_5H_{10}$	— 168·6	
Limonen-β-Nitrosochlorid, $C_{10}H_{16}NOCl$	— 486·9	637·0
Limonen-β-Nitrolpiperidin, $C_{10}H_{16}NOC_5H_{10}$	+ 150·1	

Es giebt aber auch Reihen, welche im Gegensatz zu den soeben erwähnten konstante Differenzen aufweisen. In der schon citierten Arbeit von Pictet findet sich weiter:

Aktive Substanz ohne Lösungsmittel	$[M]_D$	Differenz
Weinsäuremethyläther	+ 3·8°	11·9°
Weinsäureäthyläther	+ 15·7	13·3
Weinsäurenormalpropyläther .	+ 29·0	

Die Differenzen 11·9 und 13·3 sind nicht erheblich voneinander verschieden. Nun waren die von Pictet untersuchten Äther neutrale Körper, es entsprechen also jene Differenzen einem Anwachsen des Moleküles um $2\,CH_2$. Für CH_2 muss also $\frac{11·9}{2}$ und $\frac{13·3}{2}$, im Mittel 6·3, charakteristisch sein. Auf diese Regelmässigkeit in Pictets Zahlen machen in einer jüngst erschienenen Arbeit[2]) Frankland und MacGregor besonders aufmerksam, da sie bei Messung der Glycerinsäureäther als vermutliche Rotationskonstante für CH_2 fast dieselbe Zahl gefunden haben wie Pictet:

Aktive Substanz ohne Lösungsmittel	$[M]_D$	Differenz
Methylglycerat, $CH_2OH.CHOH.COOCH_3$	— 5·76°	6·54
Äthylglycerat, $CH_2OH.CHOH.COOC_2H_5$	— 12·30	6·85
Normalpropylglycerat, $CH_2OH.CHOH.COOC_3H_7$	— 19·15	
Normalbutylglycerat, $CH_2OH.CHOH.COOC_4H_9$	— 17·85	

[1]) Ann. Chem. Pharm. **252**, 152.

[2]) Journ. Chem. Soc. **365**, 536. Die Werte von $[M]_D$ finden sich im Originalbericht. — Sowohl Pictets Untersuchung der Weinsäureäther, wie die Arbeit von Frankland und MacGregor über die Ester der Glycerinsäure erscheinen optisch darum besonders wertvoll, weil die zur Messung verwandten Körper Flüssigkeiten sind, ihr Drehungsvermögen also unter Vermeidung der sonst so störenden Einflüsse der Lösungsmittel bestimmt werden konnte.

Wie man sieht, kommen diese Differenzen der Konstanten Pictets sehr nahe, dagegen entspricht das Verhalten des Butylglycerats durchaus nicht der hervorgehobenen Gesetzmässigkeit.

Es gehören hierher noch folgende Beobachtungen von Carnelutti und Nasini[1]):

Aktive Substanz in $CHCl_3$ gelöst	$[M]_D$	Differenz
Santonsäure, $C_{15}H_{20}O_4$	— 185.62°	
		40.14
Methylsantonat, $C_{15}H_{19}O_4CH_3$	— 145.48	
		13.06
Äthylsantonat, $C_{15}H_{19}O_4C_2H_5$	— 132.42	
		12.04
Normalpropylsantonat, $C_{15}H_{19}O_4C_3H_7$	— 120.38	
Parasantonsäure, $C_{15}H_{20}O_4$	— 260.07	
		42.70
Methylparasantonat, $C_{15}H_{19}O_4CH_3$ . .	— 302·77	
		10.83
Äthylparasantonat, $C_{15}H_{19}O_4C_2H_5$ . . .	— 291.94	
		12.65
Propylparasantonat, $C_{15}H_{19}O_4C_3H_7$ . .	— 279.29	

Es ist auffallend, dass die Differenzen, welche hier für CH_2 charakteristisch erscheinen, ungefähr das doppelte der Konstanten von Pictet, Frankland und MacGregor betragen.

Zum Schluss möge einer eigentümlichen Regelmässigkeit gedacht werden, welche ich fand, als ich zu einigen Messungen[2]) Oudemans die Molekularrotationen berechnete:

Substanz in absol. Alkohol gelöst	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Conchinamin, $C_{19}H_{24}N_2O_2$.	+ 203.5°	+ 633.6°
$C_{19}H_{24}N_2O_2.CH_3COOH$ . . .	+ 181.0	+ 671·9
$C_{19}H_{24}N_2O_2.HCOOH$	+ 193.0	+ 687.7
$C_{19}H_{24}N_2O_2.HClO_4$	+ 175.0	+ 720.3
$C_{19}H_{24}N_2O_2.HClO_3$	+ 184.0	+ 727.9
$C_{19}H_{24}N_2O_2.HNO_3$	+ 190.0	+ 711.1
$C_{19}H_{24}N_2O_2.HJ$	+ 162.8	+ 714·5
$C_{19}H_{24}N_2O_2.HBr$	+ 182.7	+ 716.4

Die genannte Regelmässigkeit besteht nun darin, dass das molekuare Drehungsvermögen des Conchinamins in den Salzen nach Massgabe der Affinitätsgrössen verändert erscheint, welche den betreffenden Säuren zukommen[3]). Es sind nämlich die Säuren des Chlors, die Salpetersäure und die Halogenwasserstoffsäuren in ihrer Stärke nahezu gleich. Bei weitem nicht so stark wie sie ist die Ameisensäure und eine noch ge-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 2208 und Gazzetta chim. ital. 1880, 530. Die Werte von $[M]_D$ und die Differenzen finden sich in den Originalberichten.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **209**, 50.

[3]) Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 826, 789. — Das chlorwasserstoffsaure Conchinamin hat Oudeman optisch nicht untersucht.

ringere Affinität besitzt die Essigsäure. In anbetracht dessen muss es auffallen, dass die schwächste Säure die Molekularrotation des Conchinamins am schwächsten abändert; etwas stärker schon wirkt die Ameisensäure und weit kräftiger noch und unter sich nahezu gleich greifen die übrigen Säuren ein. Der Grund dafür liegt vielleicht in dem Einfluss des Lösungsmittels, insofern als der Alkohol die Salze je nach der Stärke der in ihnen enthaltenen Säuren vermutlich mehr oder minder in ihre Komponenten zerlegt. Möglicherweise aber tritt hier wirklich eine Beziehung zu Tage zwischen der Affinitätsgrösse der Säuren und der Änderung, die sie dem Drehungsvermögen einer aktiven Base zu Teil werden lassen. Durch demnächst anzustellende Versuche hoffe ich diese Frage entscheiden zu können.

Bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit erfreute ich mich der gütigen Anregung und Anleitung von Herrn Professor Wallach in Göttingen. Ich sage dafür meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen Dank.

Über die Dissociationskonstante des Wassers und der Cyanwasserstoffsäure.

Von

J. J. van Laar.

I.

Bei einer verdünnten Lösung von vier Elektrolyten, welche je zwei ein gemeinschaftliches Ion besitzen, und welche nach dem Schema

$$A_1/B_1 + A_2/B_2 \rightleftarrows A_1/B_2 + A_2/B_1$$

aufeinander einwirken, gilt bekanntlich die zuerst von Arrhenius aus der Theorie der isohydrischen Lösungen hergeleitete Beziehung

$$N_1\alpha_1 . N_2\alpha_2 = N_3\alpha_3 . N_4\alpha_4, \qquad (1)$$

wo N_1, N_2, N_3 und N_4 die beim Gleichgewicht gegenwärtigen Mengen (in Grammmolekeln) der vier Elektrolyte sind, und α_1, α_2, α_3 und α_4 die betreffenden Dissociationsgrade. Bezeichnet man mit P die Grösse $N_1\alpha_1 + N_2\alpha_2 + N_3\alpha_3 + N_4\alpha_4$, so können weiter die Dissociationsgrade berechnet werden aus

$$\frac{\alpha_1 P}{1-\alpha_1} = K_1 V; \quad \frac{\alpha_2 P}{1-\alpha_2} = K_2 V; \quad \frac{\alpha_3 P}{1-\alpha_3} = K_3 V; \quad \frac{\alpha_4 P}{1-\alpha_4} = K_4 V. \qquad (2)$$

Waren ursprünglich P_1, P_2, P_3, P_4 Grammmolekel der vier Elektrolyte gegenwärtig, und sind x Grammmolekel des ersten Systems in x Grammmolekel des zweiten Systems übergegangen, so ist offenbar:

$$N_1 = P_1 - x; \quad N_2 = P_2 - x; \quad N_3 = P_3 + x; \quad N_4 = P_4 + x.$$

Die fünf Gleichungen (1) und (2) enthalten somit fünf unbekannte Grössen, nämlich α_1, α_2, α_3, α_4 und x, welche daraus zu berechnen sind.

Obige Gleichungen sind von mir ohne Hilfe des isohydrischen Theorems auf Seite 165—169 meines Buches „die Thermodynamik in der Chemie“ auf rein thermodynamischem Wege hergeleitet, und es ist auf Seite 177 die Folgerung hergestellt, dass wenn einer der vier Körper elektrolytisch gar nicht dissociiert ist, die Reaktion vollständig in derjenigen Richtung verläuft, wobei dieser Körper gebildet wird.

Denn ist in der Gleichung

$$\frac{N_1 N_2}{N_3 N_4} = \frac{\alpha_3 \alpha_4}{\alpha_1 \alpha_2},$$

z. B. $\alpha_4 = 0$, während α_1, α_2 und α_3 von 0 verschieden sind, so muss notwendig entweder N_1 oder $N_2 = 0$ werden, d. h. das erste System wird, so weit wie es mit Rücksicht auf die ursprünglich vorhandenen Mengen P_1 und P_2 möglich ist, in das zweite umgewandelt werden.

Ein Beispiel einer derartigen Reaktion hat man in der Neutralisation einer Base durch eine Säure in wässeriger Lösung.

Denn die Dissociationskonstante des Wassers kann praktisch wohl $= 0$ gesetzt werden. Ist doch, wie wir bald zeigen werden, diese Konstante noch ungefähr 4-millionenmal geringer als diejenige der schwächsten Säure, der Blausäure.

Ich hatte daher vollkommen recht auf Seite 178 des genannten Buches zu schreiben:

„Bei der Neutralisation einer Base durch eine äquivalente Menge einer Säure in wässeriger Lösung wird immer, wie schwach die Base oder die Säure auch sein mögen, die ganze Menge in Salz und Wasser umgewandelt; nur wenn entweder die Base, oder die Säure, oder beide, Nicht-Elektrolyte sind, so dass α_1 oder α_2, oder beide $= 0$ sind“ (oder von der gleichen Grössenordnung wie α_4 des Wassers!), „kann das Verhältnis $\frac{N_1 N_2}{N_3 N_4}$ einen Wert annehmen, welcher von 0 verschieden ist (z. B. bei der Verseifung der Ester).“

Nun hat man lange geglaubt, dass einige Salze, wie z. B. Cyannatrium, durch Wasser in hohem Masse hydrolytisch zersetzt werden. Es würde nämlich aus Messungen der Neutralisationswärme der Blausäure mit Ätznatron hervorgehen, dass eine Lösung von $NaCy$ für $\frac{1}{5}$ hydrolytisch zersetzt wäre. Erst die neueren höchst genauen Untersuchungen von J. Shields[1]) haben das unrichtige dieser Meinung dargelegt.

In der Reaktion

$$\underset{x}{KOH} + \underset{x}{HCy} \rightleftarrows \underset{1-x}{KCy} + \underset{n-x}{H_2O}$$

z. B. wurde die bei Lösung von 1 g-Molekel KCy in n g-Molekel H_2O gebildete Menge KOH gemessen durch Verseifung von Äthylacetat.

Und was wurde gefunden? Dass in einer 0·1-normalen Lösung von KCy nur ungefähr 1 % hydrolytisch zerlegt ist.

[1]) John Shields, Über Hydrolyse in wässerigen Salzlösungen, Diese Zeitschrift 12, 167 (aus Bihang der Stockholmer Akademie).

Bei Na_2CO_3 wurde ca. 3 %, bei C_6H_5OK auch 3 % (beide 0·1-normal), und bei einer 0·03 (Mol.) normalen Lösung von $Na_2B_4O_7$ noch nicht 1 % hydrolysiert. Bei Na-Acetat (0·1-normal) wurde gefunden nur 0·011 %.

Nur das Trinatriumphosphat wurde beinahe vollständig im Sinne der Gleichung

$$Na_3PO_4 + H_2O = Na_2HPO_4 + NaOH$$

hydrolisiert, so dass man kaum zu sagen berechtigt ist, dass Trinatriumphosphat in verdünnter Lösung existiert.

Die Resultate dieser experimentellen Forschungen sind somit in vollem Einklang mit dem von mir gegebenen, oben citierten Gesetze. Man muss annehmen, dass, wie schwach die Blausäure, die Kohlensäure, die Karbolsäure, die Borsäure auch sein mögen, sie noch stark sind im Vergleich mit dem Wasser. Die viel stärkere (doch noch immer schwache) Essigsäure gab ein mit der Theorie völlig im Einklang stehendes Resultat, und was den Körper Na_2HPO_4 anbelangt, so muss angenommen werden, dass eine Spaltung im Sinne $H|Na_2PO_4$ fast gar nicht stattfindet.

Um jedoch zu untersuchen, inwiefern die Theorie auch quantitativ richtige Resultate liefert, habe ich folgende Rechnung angestellt.

II.

Die Gleichung $\frac{N_1 N_2}{N_3 N_4} = \frac{\alpha_3 \alpha_4}{\alpha_1 \alpha_2}$ geht bei obiger Reaktion über in

$$\frac{x^2}{(1-x)(n-x)} = \frac{\alpha_3}{\alpha_1} \cdot \frac{\alpha_4}{\alpha_2}.$$

Für $n-x$ kann ohne Bedenken n geschrieben werden, und für $\frac{\alpha_3}{\alpha_1}$ die Einheit (ist doch α_1 bei $25^0 = 0{\cdot}93$, und α_3 bei $18^0 = 0{\cdot}88$).

Weiter geht aus $\frac{\alpha_2 P}{1-\alpha_2} = K_2 V$ und $\frac{\alpha_4 P}{1-\alpha_4} = K_4 V$ hervor ($1-\alpha_2$ und $1-\alpha_4 = 1$):

$$\frac{\alpha_2}{\alpha_4} = \frac{K_2}{K_4}.$$

Dadurch erhalten wir:

$$\frac{x^2}{n(1-x)} = \frac{K_4}{K_2}. \qquad (3)$$

Es geht aus dieser Gleichung hervor, dass bei geringer Hydrolyse (x klein) x nahezu mit $\sqrt{n}$ proportional sein wird. 4-mal mehr Wasser auf 1 g-Molekel KCy giebt eine zweimal grössere Hydrolyse.

Auch diese Folgerung findet in den Zahlen von Shields ihre völlige Bestätigung. Während z. B. bei einer 0·1-normalen Lösung von KCy $x = 1{\cdot}12\,\%$ ist, findet er bei einer viermal verdünnteren Lösung $x = 2{\cdot}34\,\%$; u. s. w.

Bedenken wir, dass in 1 Liter H_2O 55·5 g-Molekel enthalten sind, so können wir, da $n = 55{\cdot}5\,V$, (3) schreiben:

$$\frac{x^2}{V(1-x)} = \frac{55{\cdot}5\,K_4}{K_2}.$$

Nun fand Shields folgende Zahlen:

$\frac{1}{V}$	x	$\frac{55{\cdot}5\,K_4}{K_2}$	
$= 0{\cdot}9474$	$= 31 \times 10^{-4}$	$= 9{\cdot}28 \times 10^{-6}$ [1]).	
0·2348	72	12·1	Mittel
0·0952	112	12·04	$12{\cdot}50 \times 10^{-6}$
0·0238	234	13·36	

Der Wert von $55{\cdot}5\,K_4$ ist von Bredig[2]) berechnet aus der von Arrhenius[3]) gefundenen Beziehung

$$\frac{K\ (\text{Anilin})}{55{\cdot}5\,K_4} = 28500.$$

Bredig fand nämlich die Dissociationskonstante des Anilins $= 1{\cdot}1 \times 10^{-8}$, so dass gefunden wird:

$$55{\cdot}5\,K_4 = 39 \times 10^{-14},$$

oder

$$K_4 = 0{\cdot}70 \times 10^{-14}\,(H_2O).$$

Aus unserer obigen Beziehung, nämlich

$$\frac{55{\cdot}5\ K_4}{K_2} = 12{\cdot}50 \times 10^{-6}$$

---

[1]) Die Konstante K von Shields ist nicht $\frac{55{\cdot}5\,K_4}{K_2}$, sondern überall $\frac{55{\cdot}5\,K_4}{K_2}$, multipliziert mit 100. (Warum?)

[2]) Diese Zeitschr. **11**, 829.

[3]) Diese Zeitschr. **5**, 16. Es dürfte hier eine kleine Ungenauigkeit auf S. 17 dieser Abhandlung verbessert werden. Statt $d_2 d_3 x^2 = d_1 d_4 (1-x)\,V$ soll nämlich gelesen werden $d_2 d_3 x^2 = d_1 d_4 (1-x) \times 55{\cdot}5\,V$. Denn im Volum V sind nicht V, sondern $55{\cdot}5\,V$ g-Mol. H_2O enthalten. Dadurch ändert sich auch auf Seite 18 die Formel $\frac{x^2}{(1-x)^2} = \frac{d_1^2 K_4}{K_2 K_3}$ in

$$\frac{x^2}{(1-x)^2} = \frac{d_1^2 \times 55{\cdot}5\,K_4}{K_2 K_3},$$

und wird schliesslich auf Seite 20 nicht für $\frac{K_3}{K_4}$, sondern für $\frac{K_3}{55{\cdot}5\,K_4}$ der Wert 28500 gefunden.

In einer späteren Abhandlung „Über die Elektrolyse von Alkalisalzen" (diese Zeitschr. **11**, 805) hat Arrhenius den Faktor 55·5 berücksichtigt.

können wir jetzt den Wert von K_2 (der Dissociationskonstante der Blausäure) herleiten. Wir finden:

$$\underline{K_2 = 3{\cdot}1 \times 10^{-8}\ (HCy).}$$

Untersuchen wir jetzt, ob der von uns gefundene Wert mit anderweitigen Versuchen einigermassen übereinstimmt.

Ostwald giebt in seinem Lehrbuch (2. Teil, 1. Aufl., Seite 849) für die elektrische Leitfähigkeit des HCy folgende Zahlen ($\mu_\infty = 375$):

$V =$	$\mu =$	$K_2 =$
4	0·33	$19{\cdot}3 \times 10^{-8}$
8	0·38	12·9
16	0·43	8·2
32	0·46	4·7

Berechnet man hieraus K_2, so finden wir, wie zu erwarten war, keineswegs eine konstante Grösse. Bei grösseren Konzentrationen, wo die Dissociation des HCy am geringsten ist, wird nämlich die Gegenwart von anderen Ionen einen störenden Einfluss ausüben. Erst bei verhältnismässig verdünnten Lösungen wird immer mehr die wahre Dissociationskonstante des HCy zu Tage treten. Wenn wir, dies berücksichtigend, den oben gefundenen Wert $3{\cdot}1 \times 10^{-8}$ mit demjenigen bei $V = 32$ vergleichen, nämlich $4{\cdot}7 \times 10^{-8}$, so möge hier wohl von einer unerwartet grossen Übereinstimmung zwischen dem direkt gefundenen Wert und dem indirekt aus der Theorie hergeleiteten die Rede sein.

Diese grosse Übereinstimmung kann auch als Beweis gelten für die Genauigkeit des von Bredig, ebenfalls aus hydrolytischen Beobachtungen, gefundenen Wertes für K_4.

Berechnet man aus diesem Wert die in 1 Liter enthaltene Menge dissociierten g-Molekel H_2O, so findet man, wie Bredig gezeigt hat, die nämliche Zahl, wie Ostwald[1]) aus elektrischen Versuchen von Kohlrausch und aus eigenen Versuchen über die elektromotorische Kraft der Gaskette fand. Für die Dissociation des Wassers in $H + OH$ gilt nämlich die Formel

$$\frac{(n\alpha : V)^2}{n(1-\alpha) : V} = K_4, \qquad \text{oder} \qquad n^2\alpha^2 = K_4 n V,$$

wenn n g-Molekel in V Liter enthalten sind. Für die Zahl der dissociierten g-Molekel $n\alpha$ findet man somit:

$$n\alpha = \sqrt{K_4 \times n V}.$$

Bei $V = 1$ ist $n = 55{\cdot}5$, deshalb:

$$55{\cdot}5\ \alpha = \sqrt{55{\cdot}5\ K_4} = \sqrt{39 \times 10^{-14}} = \underline{6{\cdot}2 \times 10^{-7}},$$

[1]) Diese Zeitschr. 11, 521.

während Ostwald rund 6×10^{-7} fand. Eine grössere Übereinstimmung ist unmöglich. Die frühere Zahl des Herrn Wijs[1]), nämlich $0{\cdot}1 \times 10^{-7}$ (und nicht $0{\cdot}1 \times 10^{-6}$, wie Bredig angiebt), ist viel zu niedrig, was auch Wijs am Schluss seiner Notiz selber bemerkt.

Die spätere Zahl von Wijs[2]), von ihm erhalten durch Beobachtung der beim Anfang der langsamen Verseifung des Methylacetats durch vollkommenes reines Wasser eintretenden Minimumgeschwindigkeit (eine merkwürdige Folgerung der Dissociationshypothese), ist dann auch ungefähr 14-mal grösser, nämlich $1{\cdot}4 \times 10^{-7}$; also noch immer viermal kleiner als die Zahl von Bredig-Ostwald. Weitere Versuche werden vielleicht bald eine Entscheidung zwischen den zwei sich widerstreitenden Zahlen bringen.

Aus $55{\cdot}5\,\alpha = 6{\cdot}2 \times 10^{-7}$ geht hervor $\alpha = 1{\cdot}1 \times 10^{-8}$, d. h. auf jede 100 Millionen Wassermoleküle ist nur eins dissociiert.

Berechnet man die Konstante des Phenols aus den Versuchen von Shields über karbolsaures Kalium, so findet man, da im Mittel $\frac{55{\cdot}5\,K_4}{K_2} = 93{\cdot}2 \times 10^{-6}$ gefunden wurde,

$$K_2 = 0{\cdot}42 \times 10^{-8} \text{ (Phenol)}.$$

In den Rechnungen von Shields über essigsaures Natrium hat sich ein Fehler eingeschlichen. Die Konstante $\frac{55{\cdot}5\,K_4}{K_2}$ berechnet sich nämlich nicht zu $6{\cdot}68 \times 10^{-10}$, sondern zu ungefähr $10{\cdot}6 \times 10^{-10}$[3]). Es wird daher nicht 0·008 % hydrolisiert, sondern 0·0106 %. Für die Essigsäure berechnet sich hieraus der Wert $K_2 = 3{\cdot}7 \times 10^{-4}$, also ungefähr 20-mal zu gross. Denn es ist von Ostwald u. a. gefunden $0{\cdot}18 \times 10^{-4}$. Hätten wir $\frac{55{\cdot}5\,K_4}{K_2} = 6{\cdot}68 \times 10^{-10}$ (den unrichtigen Wert von Shields) genommen, so hätten wir für die Konstante der Essigsäure sogar einen 30-mal zu grossen Wert gefunden.

Beachten wir, dass über die Hydrolyse von $C_2H_3O_2Na$ nur bei einer Konzentration Versuche angestellt sind, so kann vielleicht angenommen werden, dass der aus diesen Versuchen berechnete Wert der Konstante nicht genau ist. Die überaus gute Übereinstimmung der Werte

---

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 492.

[2]) Diese Zeitschr. **12**, 492.

[3]) Siehe Seite 184 seiner Abhandlung. Statt $6{\cdot}23 \times 48{\cdot}49 \times 9{\cdot}316$ schrieb er nämlich $6{\cdot}23 \times 48{\cdot}49 \times 6{\cdot}316$, und multiplicierte dabei nicht mit der schon unrichtigen Zahl 6·316, sondern mit etwa 16·316.

für K_4 (Wasser), welche Bredig aus hydrolytischen Versuchen von Arrhenius und der Dissociationskonstante des Anilins berechnete, und welche Ostwald auf verschiedenen Wegen berechnete; weiter die überraschende Übereinstimmung des Wertes für $K_2(HCy)$, aus diesem Wert von K_4 (Wasser) berechnet, mit demjenigen, welchen Ostwald direkt bestimmte — macht es wahrscheinlich, dass die einzige Versuchsreihe über $C_2H_3O_2Na$ kein zuverlässiges Material zur Bestimmung der Dissociationskonstante des Wassers lieferte.

Nun hat Arrhenius in seiner letzten Abhandlung „über die Elektrolyse von Alkalisalzen“ [1]) auf Seite 823 dieser Zeitschrift gerade diese weniger genauen Zahlen als Basis seiner Berechnung der Dissociationskonstante des Wassers angenommen. Er fand dann auch statt $K = 0{\cdot}70 \times 10^{-14}$ den 30-mal geringeren Wert $0{\cdot}0228 \times 10^{-14}$, ebensovielmale zu klein als oben die Konstante der Essigsäure zu gross gefunden wurde. Dadurch findet Arrhenius weiter nicht $6{\cdot}2 \times 10^{-7}$ für die Anzahl der dissociierten Gramm-Molekel in 1 Liter H_2O, sondern die $\sqrt{30} = 5{\cdot}5$ mal kleinere Zahl $1{\cdot}125 \times 10^{-7}$. Doch nähert sich dieser Wert auffallend zu den späteren Wert von Wijs ($= 1{\cdot}4 \times 10^{-7}$).

Rekapitulieren wir obige Rechnungen, so finden wir folgende Werte für die Dissociationskonstanten von HCy, Anilin, Phenol und H_2O, wobei zum Vergleich auch noch diejenige für Essigsäure angegeben ist [2]):

Essigsäure	K	= 1800	$\times 10^{-8}$
HCy	K	= 3·1	$\times 10^{-8}$
Anilin	K	= 1·1	$\times 10^{-8}$
Phenol	K	= 0·42	$\times 10^{-8}$
Wasser	K	= 0·70	$\times 10^{-14}$?

Das Verhältnis dieser Zahlen ist rund wie

$$1800 : 3 : 1 : 0{\cdot}4 : 0{\cdot}7 \times 10^{-6}.$$

Die Blausäure, welche schon 600-mal schwächer ist als die schwache Essigsäure, ist doch noch mehr als 4-millionenmal stärker als das Wasser.

III.

Zum Schluss sei noch hervorgehoben, dass die elektrolytische Dissociation des Wassers, wie äusserst gering sie auch sein möge, noch in

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 805.

[2]) Die Konstanten K sind alle die reinen Werte der Formel $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = K$, und nicht die mit 100 multiplizierten, wie sie Ostwald eingeführt hat. Meines Erachtens wird diese Multiplikation manchmal bei verschiedenen Rechnungen Verwirrung verursachen.

hohem Masse durch die Gegenwart von geringen Mengen einer Säure oder einer Base deprimiert wird. Denn beide, Säure oder Base, haben mit dem Wasser ein gemeinsames Ion, und wird bekanntlich in diesem Fall der Dissociationsgrad der am wenigsten dissociierten Substanz am meisten beeinträchtigt.

Denken wir uns zur quantitativen Ermittlung dieser Depression 1 g-Molekel der Säure $H|R$ (Dissociationsgrad β') in n g-Molekel H_2O (Dissociationsgrad α') gelöst. Es ist dann:

für die Säure $\qquad\qquad$ für das Wasser

$$\frac{(n\alpha'+\beta')\beta'}{(1-\beta')V}=K_2; \qquad \frac{(n\alpha'+\beta')n\alpha'}{n(1-\alpha')V}=K_1.$$

Da $n\alpha'$ immer gegen β' zu vernachlässigen ist, denn die schwächste Säure (HCy) ist noch 4-millionenmal stärker als das Wasser, und für $1-\alpha'$ die Einheit kann geschrieben werden, so ist

$$\frac{\beta'^2}{(1-\beta')V}=K_2; \qquad \frac{\alpha'\beta'}{V}=K_1.$$

Wir ersehen hieraus, dass der Dissociationsgrad β' der Säure die gleiche Grösse beibehält, wie diejenige β in Wasser ohne $H|OH$-Ionen, während die Grösse α' viel geringer ausfallen wird als α bei Wasser ohne gelöste Säure.

Ist erstens die Säure schwach, so kann für $\beta'=\beta$ geschrieben werden $\beta=\sqrt{K_2 V}$, und wird $\alpha'=K_1\sqrt{\frac{V}{K_2}}$. Nun fanden wir oben für α den Wert $\alpha=\sqrt{K_1\frac{V}{n}}=\sqrt{K_1:55{\cdot}5}$, so dass wir die Gleichung bekommen:

$$\alpha'=\alpha\times\sqrt{\frac{55{\cdot}5\,K_1}{K_2}}\times\sqrt{V}.$$

α' wird somit mit $\sqrt{V}$ proportional gefunden, oder umgekehrt proportional mit der Wurzel aus der Konzentration der Säure. Wird die Säuremenge von 1 auf 4 gebracht, so wird α' zweimal geringer, d. h. die Depression zweimal grösser.

Den grössten Einfluss übt jedoch der Faktor $\sqrt{\frac{55{\cdot}5\,K_1}{K_2}}$ aus. Bei HCy ist derselbe ungefähr 0·0036; bei Essigsäure ca. 0·00015.

Bei normaler Konzentration der Säure ($V=1$ Liter) wird also der ursprüngliche, schon minimale Dissociationsgrad des Wassers resp. noch 280- und 6700-mal verringert.

Ist zweitens die Säure stark, so kann $\beta' = \beta = 1$ gesetzt werden, und wird $\alpha' = K_4 V$, deshalb:

$$\alpha' = \alpha \times \sqrt{55{\cdot}5\, K_4} \times V = \alpha \times 6{\cdot}2.10^{-7} \times V.$$

α' ist jetzt mit V proportional; wird die Säuremenge von 1 auf 4 gebracht, so wird α' viermal geringer, d. h. die Depression viermal grösser. Weiter sehen wir, dass für alle starken Säuren die Depression den gleichen Wert besitzt; der Dissociationsgrad wird nämlich in diesem Falle bei normaler Konzentration immer ungefähr 1·6-millionmal verkleinert.

Man kann somit praktisch bei Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit, selbst der schwächsten Säure, die Dissociation des Wassers $= 0$ setzen.

Schon Arrhenius hat in seiner schon citierten Abhandlung (Elektrolyse von Alkalisalzen, **11**, 824 dieser Zeitschrift) darauf hingewiesen, wie unhaltbar die Ansicht ist, dass das Wasser durch Zusatz von Säuren oder Basen stärker dissociiert wird als in reinem Zustande.

Nachtrag. In einer brieflichen Mitteilung hat Herr Wijs mich darauf aufmerksam gemacht, dass die von Arrhenius gefundene Zahl $C = \frac{K\,(\text{Anilin})}{55{\cdot}5\, K_4} = 28500$, der vielen Annäherungen wegen, keineswegs als genau zu betrachten ist. Ich habe daher das ganze Versuchsmaterial von Arrhenius, ohne irgend einer Annäherung, umgerechnet, und finde dann folgende Werte:

$C =$	$55{\cdot}5\, K_4 =$		$\sqrt{55{\cdot}5 K_4} =$	
25700	44.7×10^{-14}		$6{\cdot}7 \times 10^{-7}$	
26400	43·6		6.6	
27400	40·4		6·4	
29800	38·6	Mittel 38·7	6·2	Mittel 6·2
32400	35·6		6·0	
35500	32·4		5·7	
32500	35·4		6·0	

Nach absolut genauer Rechnung ergeben sich somit im Mittel für $55{\cdot}5\, K_4$ und $\sqrt{55{\cdot}5\, K_4}$ genau die gleichen Werte, wie sie von Bredig aus der relativ ungenauen Zahl 28500 erhalten sind.

Ostwald findet $\sqrt{55{\cdot}5\, K_4} < 6 \times 10^{-7}$; und auch $> 2{\cdot}3 \times 10^{-7} < 9 \times 10^{-7}$. Die Zahl von Wijs, nämlich $1{\cdot}4 \times 10^{-7}$, ergiebt sich somit, auch nach gehöriger Korrektion der Werte von Arrhenius, als auffallend klein. Wie ich schon oben bemerkte, müssen genauere Versuche eine Entscheidung bringen.

Middelburg, 1. Oktober 1893.

Über die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Äthylalkohol[1]).

Von

John Cannell Cain

aus Stubbins, Manchester, England.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)

(Mit 5 Textfiguren.)

Während die Esterbildung der organischen Säuren sehr eingehend erforscht wurde[2]), ist die der anorganischen bisher nur wenig untersucht worden. Berthelot und Péan de Saint Gilles[3]) liessen die Salpetersäure wegen ihrer oxydierenden Wirkung bei Seite, die Schwefelsäure aber wegen der möglichen Bildung oxydischer Äther und aus demselben Grunde auch die Salzsäure. Später hat dann (auf Berthelots Veranlassung A. Villiers[4]) die Einwirkung von Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff und Schwefelsäure auf Äthylalkohol untersucht. Es geht aber aus seinen Zahlen nicht deutlich hervor, ob für diese Säuren das von Guldberg und Waage[5]) aufgestellte Gesetz der Massenwirkung Geltung hat, und zwar ist dieses um so schwieriger zu beurteilen, da in vielen Versuchen die Homogenität der Mischung durch Trennung in zwei Schichten gestört wurde, jedoch nicht immer genau angegeben wurde, in welchen Fällen diese Störung eintrat.

Ich habe daher auf Veranlassung des Herrn Professor Lothar Meyer es unternommen, den Verlauf der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Äthylalkohol unter dem Einfluss der Zeit, Temperatur, Konzentration u. s. w. zu erforschen, die Grenze des Umsatzes aufzusuchen und zu ermitteln, ob das Gesetz von Guldberg und Waage auf diesen Fall Anwendung finde.

---

[1]) Inaugural-Dissertation, Tübingen 1893.

[2]) Besonders von Berthelot und Péan de Saint-Gilles, Ann. chim. phys. (3) **65**, 385; **66**, 5; **68**, 225, und Menschutkin, daselbst (5) **20**, 289; **30**, 81.

[3]) a. a. O. **65**, 408.

[4]) Compt. rend. 1880. **90**, 1488 u. 1563; Ann. chim. phys. 1880. (5) **21**, 72

[5]) Journ. f. pr. Chem. (2) **19**, 69.

Die von mir angewandte Methode war in der Hauptsache dieselbe, nach welcher auch die oben genannten Chemiker ihre Versuche ausführten, indem sie eine Mischung von Säure und Alkohol in geschlossener Röhre bei einer bestimmten Temperatur aufeinander einwirken liessen und nach verschiedenen Zeiträumen, durch Titrierung, die freie Säure bestimmten. In der Ausführung habe ich jedoch einige kleine Änderungen vorgenommen.

Gewöhnlicher reiner Alkohol wurde durch Destillieren über ungelöschtem Kalk, und schliesslich über wasserfreiem Kupfersulphat entwässert, bis wasserfreier Kupfervitriol in Berührung mit ihm farblos blieb.

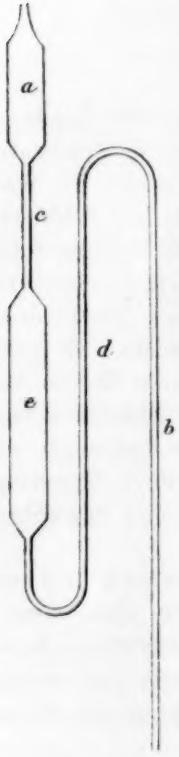


Fig. 1.

Dieser Alkohol wurde zuletzt noch mit Natrium geschüttelt und noch einmal destilliert. Der Siedepunkt des trockenen Alkohols war durchaus konstant bei 77° (Bar. 730 mm). Der Alkohol wurde mit Salzsäure gemischt, indem ein Strom reiner und trockener gasförmiger Chlorwasserstoffsäure in entsprechender Menge eingeleitet wurde, während das ganze in einer Kältemischung abgekühlt wurde. Für einige Versuche mit wasserhaltigem Alkohol wurde zuerst eine Lösung von Salzsäure in Wasser hergestellt und dann Alkohol hinzugesetzt. Die Salzsäure wurde aus reinem Steinsalz und reiner Schwefelsäure bereitet und über Chlorcalcium und Schwefelsäure getrocknet. Aufbewahrt wurde die Mischung in einer fest verschlossenen Flasche unter Luftabschluss bei 0°.

Die Röhren für die Versuche waren aus gewöhnlichem Glas, von ungefähr 5 mm Durchmesser und in der Form von Fig. 1; der Inhalt von *e* betrug 1·5 cc bis 3 cc.

Diese Form wurde praktischer befunden als die, welche Menschutkin angiebt.

Die Röhren wurden gewogen und auf die folgende Weise gefüllt.

Die Flasche, welche die Mischung enthielt, war mit einem doppelt gebohrten Korke versehen, durch welchen eine Chlorcalciumröhre ging, und ein zweites Glasrohr, welches in die Flüssigkeit eintauchte und aussen durch einen Glashahn geschlossen war.

Um eine Röhre zu füllen, öffnet man den Hahn und lässt die Kapillarröhre *b* durch den Hahn in die Flüssigkeit eintauchen, wodurch

nur eine sehr kleine Oberfläche der Flüssigkeit während der Füllung mit der Luft in Berührung kommt.

Die Flüssigkeit wurde durch einen Kautschukball in die Röhre hineingezogen, bis diese ungefähr zweidrittel voll war, sodann die Kapillare aus der Lösung herausgezogen, der Hahn geschlossen und die Röhre bei *c* und *d* abgeschmolzen.

Die Teile *a* und *b* wurden getrocknet und samt dem mittleren Teil, der die Lösung enthielt, gewogen.

Das Gewicht der Lösung war gewöhnlich etwa 0·7 g.

Diese Röhren sind sehr geschickt für die Versuche, weil sie sofort, ohne zu zerspringen, in siedendes Wasser und am Schluss, um den Versuch zu unterbrechen, noch heiss in kaltes Wasser gebracht werden können.

Um die Röhren zu erhitzen wurde ein Wasserbad gebraucht, an dessen Deckel ein Temperaturregulator angebracht war.

Das Bad wurde mit einer Bunsenflamme geheizt und der Gasdruck mit einem Gasregulator konstant erhalten.

Diese Einrichtung wurde für eine Temperatur von 80° gebraucht, für 99° diente siedendes Wasser. Die Röhren wurden in dem Bad mit einem dünnen Kupferdraht aufgehängt, welcher an der Biegung der Kapillare befestigt war.

Der Betrag des chemischen Umsatzes nach einer gewissen Zeit kann leicht bestimmt werden aus der Quantität der freien Chlorwasserstoffsäure. Zu diesem Zweck wird die Röhre in einen geschlossenen Cylinder mit Wasser geworfen und durch Zertrümmern ihr Inhalt mit dem Wasser vermischt, und schliesslich das ganze in einer Porzellanschale mit $^1/_{10}$-normal Natronlauge titriert.

Dass während des Einleitens des Chlorwasserstoffgases keine Einwirkung stattfinde, hatte schon Berthelot[1]) gefunden. Auch Villiers[2]) hat erst nach Monaten bei einer Temperatur zwischen 10 und 25° einen nennenswerten Umsatz beobachtet. Ich kann diese ausserordentliche Langsamkeit desselben durchaus bestätigen; denn von zwei Analysen einer Mischung von Alkohol und Chlorwasserstoffsäure ergab die erste 19·81 % Chlorwasserstoffsäure, und die zweite, bei 15° aufbewahrte, nach einem Zeitraum von 15 Tagen 19·96 %; ein Beweis, dass so gut wie keine Reaktion stattgefunden hatte. Bei 40° zeigte dieselbe Mischung nach 27 Stunden eine Veränderung von 6·776 %. Bei 99° und einer Mischung

[1]) Siehe Villiers, Ann. chim. phys. (5) **21**, 95.

[2]) Ebendaselbst.

von 100 Äquivalenten Alkohol und 81 Äquivalenten Chlorwasserstoffsäure erfolgte die Reaktion ziemlich schnell, indem sich 51·14 % der Chlorwasserstoffsäure in einer Stunde umsetzten, während dies bei 80° in derselben Zeit bloss 14·82 % der Säure thaten. Die letzte Temperatur (80°) wurde für die Versuche beibehalten, weil sie zur Beobachtung des Verlaufs der Reaktion die geschickteste war, während zu den Versuchen für die genaue Bestimmung der Grenze der Reaktion 99° genommen wurden.

Die von Berthelot als störend befürchtete Bildung von Äthyloxyd kann nach meinen Beobachtungen bei einer 100° nicht überschreitenden Temperatur nicht so bedeutend sein, dass sie den Verlauf des Umsatzes wesentlich beeinflusste.

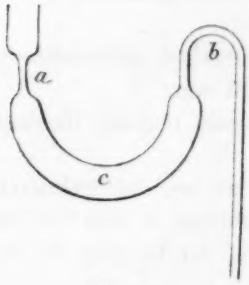


Fig. 2.

Die Prüfung der Reaktion auf ihre Umkehrbarkeit ergab, dass sie wirklich umkehrbar ist. 0·55415 g C_2H_5Cl und 0·35725 g H_2O wurden zusammen 348 Stunden lang auf 90° erhitzt. Bei der Titrierung waren 12·96 cc $^1/_{10}$-normal Natronlauge nötig, d. h. es wurden 14·95 % des Äthylchlorids in Alkohol und Chlorwasserstoffsäure umgesetzt.

Um die in diesen Versuchen angewandte Quantität von Äthylchlorid und Wasser zu bestimmen, wurden einige Röhren in der Form von Fig. 2 verwendet. Die Röhre wurde zum Teil mit Wasser gefüllt und gewogen, das Äthylchlorid dann hineingezogen, die Röhre bei *a* und *b* abgeschmolzen und wieder gewogen.

Einfluss der Temperatur.

Der Einfluss der Temperatur auf die Einwirkung ist, wie schon Villiers zeigte, ein wesentlicher.

Während bei gewöhnlicher Temperatur (15°) kaum eine Einwirkung stattfindet, ist bei 80° der Verlauf der Reaktion der folgende:

I.

Alkohol 100 Äquivalente, Chlorwasserstoffsäure 81 Äquivalente.

Zeit in Stunden	$^1/_4$	$^1/_2$	1	$4^1/_2$	9	17	27	42	72	105	178	190	240
% *HCl* umgesetzt	3·68	8·29	14·82	45·90	65·46	76·16	81·42	85·12	88·56	89·14	91·69	91·23	91·72

Bei 99° wurden die folgenden Zahlen erhalten:

II.

Zeit in Stunden	1/2	1	4	9	17	48	163
% *HCl* umgesetzt	35·74	51·14	81·77	87·24	90·23	92·98	95·70

Den Verlauf der Reaktionen zeigen Kurve I und II (Fig. 3 a. f. S.). Die Ordinate giebt den Umsatz der Chlorwasserstoffsäure in % an; die Abscisse die Zeit in Stunden.

Man sieht, dass der Unterschied zwischen den Kurven am Anfang der Reaktion am grössten ist, und dem Ende zu bedeutend kleiner wird. Um die Quantität des chemischen Umsatzes zu finden, welche bei verschiedener Temperatur, aber in demselben Zeitraum von 27 Stunden zu stande kommt, wurden Versuche mit einer Mischung von 100 Äquivalenten Alkohol und 31·2 Äquivalenten Chlorwasserstoffsäure gemacht. Es ergab sich

III.

Temperatur	99°	80°	60°	40°
Umsatz in % in 27 St.	90·64	71·32	32·34	6·77

Diese Resultate zeigt graphisch die Kurve Figur 4.

Die Abscisse zeigt die Temperatur und die Ordinate den Umsatz in % der vorhandenen Salzsäure.

Den Einfluss, welchen die Quantität von Alkohol und Säure hervorbringt, zeigt folgende Tabelle:

Temperatur 80°.

I. Alkohol 100 Äquivalente, Chlorwasserstoffsäure 81 Äquivalente.

Zeit in Stunden	1/4	1/2	1	4 1/2	9	17	27	42	72	105	178	190	240
% *HCl* umgesetzt	3·68	8·29	14·82	45·90	65·46	76·16	81·42	85·12	88·56	89·14	91·69	91·23	91·72

IV. Alkohol 100 Äquivalente, Chlorwasserstoffsäure 31·2 Äquivalente.

Zeit in Stunden	1	4 1/2	9	27	72	169	241	358	498	794	914
% *HCl* umgesetzt	11·77	35·4	52·02	71·32	82·98	86·75	89·19	89·79	90·14	91·69	91·55

Man sieht aus der Kurve (Fig. 5), dass Vermehrung von Alkohol eine kleine Verzögerung auf den Verlauf der Reaktion ausübt. Denn bei 100 Äquiv. Alkohol auf 81 Äquiv. *HCl*, das ist von 123·4 Äquiv. Alkohol auf 100 Äquiv. Säure, geht der Umsatz erheblich schneller vor

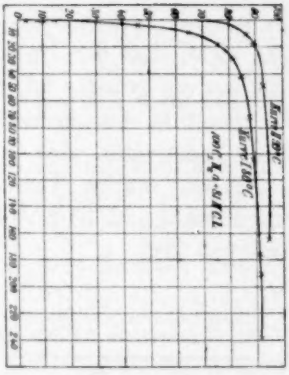


Fig. 3.

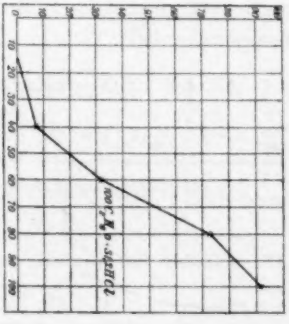


Fig. 4.

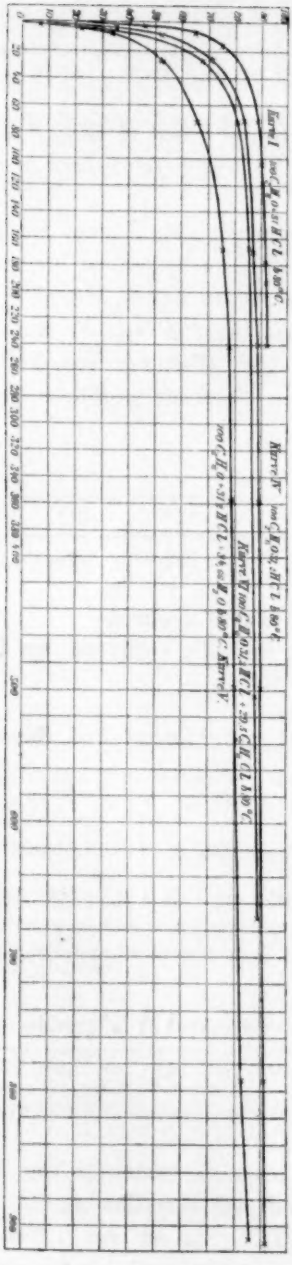


Fig. 5.

sich als bei 100 Äquiv. Alkohol auf 31·2 Äquiv. *HCl* oder 320·5 Äquiv. Alkohol auf 100 *HCl*.

Man hätte vielleicht erwarten können, dass sich die Salzsäure um so schneller umsetzen würde, je mehr Alkohol ihr geboten werde; das ist aber, wie die Versuche zeigen, nicht der Fall. Die Verdünnung der Reaktionsmischung durch viel Alkohol wirkt verzögernd, ebenso, wie z. B. auch bei der Nitrierung das Benzol den Umsatz der Salpetersäure verlangsamt.

Es war nun von Interesse, den entgegengesetzten Umsatz, nämlich den von Chloräthyl und Wasser zu untersuchen.

Indessen konnten solche Versuche, weil die beiden Stoffe sich nicht mischen, nicht in einer mit den vorigen ganz vergleichbaren Weise ausgeführt werden.

Ein Versuch, welcher bei 80° gemacht wurde, mag hier angegeben werden.

Chloräthyl 100 Äquivalente,
Wasser 29 „

nach 474 Stunden hatten sich 5·83 % des Wassers umgesetzt zu Chlorwasserstoff und Alkohol.

Um den Einfluss des Wassers zu bestimmen wurde eine Reihe von Versuchen mit einer Mischung ausgeführt, welche

Alkohol 100 Äquivalente,
Chlorwasserstoffsäure 31·2 „
Wasser 34·66 „ enthielt.

Sie gaben die folgenden Resultate.

Temperatur 80°.

V.

Zeit in Stunden	1	4½	9	27	72	169	241	358	498	794	914
% *HCl* umgesetzt	6·31	21·22	33·59	52·30	66·57	75·36	77·55	78·70	79·57	83·87	86·10

Wenn man diese Tabelle mit Tabelle IV vergleicht, so findet man, dass das Wasser, wie zu erwarten war, einen verzögernden Einfluss ausübt (Fig. 5).

Der Einfluss des Chloräthyls ergiebt sich aus folgenden Versuchen.

Alkohol 100 Äquivalente,
Chlorwasserstoffsäure 31·2 „
Chloräthyl 29·5 „

Temperatur 80°.

VI.

Zeit in Stunden	1	4	28	72	168	504	672
% *HCl* umgesetzt	7·47	26·10	68·12	80·87	85·86	88·12	89·65

Diese Tabelle zeigt, dass das Chloräthyl ebenfalls verzögernd auf den Verlauf der Reaktion einwirkt (Fig. 5), jedoch ist dieser Einfluss auffallend gering.

Die obigen Tabellen zeigen den Verlauf der Reaktion zwischen Alkohol und Chlorwasserstoffsäure bei veränderter Konzentration und bei Zusatz von Wasser und von Chloräthyl.

Die Grenze der Reaktion wird am besten bei einer höheren Temperatur bestimmt, weil die Zeit, welche nötig ist, um die Grenze bei 80° zu erreichen, sehr gross ist.

Die folgenden Versuche wurden also bei 99° gemacht, um die Grenze genau zu bestimmen.

VII. Alkohol 100 Äquivalente, Chlorwasserstoffsäure 53·63 Äquivalente.

Zeit in Stunden	72	160½	240	312
% *HCl* umgesetzt	94·79	94·39	94·53	94·35

Mittlerer Wert der Grenze: 94·51.

VIII. Alkohol 100 Äquivalente, Chlorwasserstoffsäure 39·06 Äquivalente.

Zeit in Stunden	90	188	263
% *HCl* umgesetzt	93·26	93·24	93·56

Grenze im Mittel: 93·35.

IX. Alkohol 100 Äquivalente, Chlorwasserstoffsäure 36·1 Äquivalente.

Zeit in Stunden	70	172
% *HCl* umgesetzt	94·02	94·12

Grenze im Mittel: 94·07.

X. Alkohol 100 Äquivalente, Chlorwasserstoffsäure 103·71 Äquivalente, Wasser 309·54 Äquivalente.

Zeit in Stunden	144
% *HCl* umgesetzt	72·17

Grenze im Mittel: 72·17.

XI. Alkohol 100 Äquivalente, Chlorwasserstoffsäure 53·63 Äquivalente, Wasser 199·5 Äquivalente.

Zeit in Stunden	138	239
% *HCl* umgesetzt	72·19	72·25

Grenze im Mittel: 72·22.

XII. Alkohol 100 Äquivalente, Chlorwasserstoffsäure 46·76 Äquivalente, Wasser 139·58 Äquivalente.

Zeit in Stunden	138	216
% *HCl* umgesetzt	76·54	76·16

Grenze im Mittel: 76·35.

XIII. Alkohol 100 Äquivalente, Chlorwasserstoffsäure 39·06 Äquivalente, Wasser 43·73 Äquivalente.

Zeit in Stunden	167	235
% *HCl* umgesetzt	87·14	87·30

Grenze im Mittel: 87·22.

XIV. Alkohol 100 Äquivalente, Chlorwasserstoffsäure 39·06 Äquivalente, Wasser 83·71 Äquivalente.

Zeit in Stunden	234
% *HCl* umgesetzt	81·52

Grenze im Mittel: 81·52.

Der Gleichgewichtszustand, dem ein umkehrbarer Umsatz zustrebt, wird durch das Gesetz von Guldberg und Waage bestimmt. Geben wir die Mengen der Stoffe nach Äquivalenten an, so ist dieser Gleichgewichtszustand, in welchem das Gemisch aus

$$pHCl + q'C_2H_6O + p'C_2H_5Cl + qH_2O$$

besteht, bestimmt durch die Beziehung:

$$\frac{p'.q}{p.q'} = \text{konstant} = \varkappa^2.$$

Um nun zu untersuchen, ob dieses Gesetz im vorliegenden Falle Geltung habe, müssen wir die Anzahl der im Gleichgewichtszustand vorhandenen Äquivalente bestimmen, aus ihnen den Wert von $\varkappa^2$ berechnen und sehen, ob derselbe wirklich unveränderlich ist.

Bei dieser Berechnung der Werte von x^2 aus den obigen Versuchen wurden die bei 80° angestellten weggelassen, da hier die Grenze wegen der Langsamkeit des Umsatzes schwer zu bestimmen ist. Die aus den Beobachtungen berechneten Werte sind in folgender Tafel zusammengestellt.

Reihe	Alkohol	Salzsäure	Wasser	Grenze	p HCl	q' $C_4H_6O_1$	p' C_2H_5Cl	q H_2O	x^2
VII.	100	53·63	0	94·51	2·96	49·33	50·67	50·67	17·59
VIII.	100	39·06	0	93·35	2·60	63·54	36·46	36·46	8·05
IX.	100	36·10	0	94·07	2·14	66·04	33·96	33·96	8·16
X.	100	103·71	309·54	72·17	28·86	25·15	74·85	384·39	39·64
XI.	100	53·63	199·5	72·22	14·91	61·28	38·72	238·22	10·09
XII.	100	46·76	139·58	76·35	11·06	64·30	35·70	175·28	8·80
XIII.	100	39·06	43·73	87·22	5·00	65·94	34·06	77·79	8·04
XIV.	100	39·06	83·71	81·52	7·21	68·15	31·85	115·56	7·49

Man sieht, dass, während viele der Werte für x^2 ziemlich gut stimmen, andere wieder sehr weit abweichen. Vergleicht man die Mengen von Alkohol, Chloräthyl und Wasser im Gleichgewichtszustande in den verschiedenen Tabellen, so sieht man, dass in denjenigen Versuchen, welche einen unregelmässigen Wert für x^2 geben, die Quantität von Alkohol sehr klein war im Verhältnis zu Chloräthyl und Wasser, woraus man den Schluss ziehen darf, dass hier die Flüssigkeit während der Versuche nicht mehr gleichartig geblieben sei, dass vielmehr die vorhandene Quantität von Alkohol nicht ausreichte, das Chloräthyl aufzulösen, so dass sich Chloräthyl oder vielleicht auch Wasser ausschied.

Dies würde natürlich die entgegenwirkende Reaktion schwächen, die Umsetzung daher weiter gehen, als das Gesetz von Guldberg und Waage verlangt, und dadurch für x^2 ein zu hoher Wert gefunden werden.

Diese Hypothese wurde auch bestätigt. Wenn man Wasser zu einer Lösung von Chloräthyl in Alkohol allmählich zusetzt, so bildet sich bei einer bestimmten Menge eine Schichte Wasser auf dem Boden des Gefässes.

Wenn mehr Wasser zugesetzt wird, so mischen sich Alkohol und Wasser, und das Chloräthyl bildet eine Schichte auf der Oberfläche der Mischung.

Mittels dieser einfachen Versuche war es leicht, die Fälle zu unterscheiden, in welchen Chloräthyl oder Wasser sich im Verlaufe der Versuche ausgeschieden hatte, und diese Fälle (VII. X) sind in der folgen-

den Tafel ausgelassen. Die Quantität der Substanzen sind in Äquivalenten wie seither angegeben.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
	C_2H_6O	HCl	H_2O	x^2	Grenze gefunden	Grenze berechnet
VIII.	100	39·06	0	8·05	93·35	93·61
IX.	100	36·10	0	8·16	94·07	94·24
XI.	100	53·63	199·5	10·09	72·22	69·17
XII.	100	46·76	139·58	8·80	76·35	75·71
XIII.	100	39·06	43·73	8·04	87·22	87·68
XIV.	100	39·06	83·71	7·49	81·52	83·07

Im Mittel ergiebt sich $x^2 = 8{\cdot}44$; es ist also die Avidität ungefähr $x = 3$, d. i. wie zu erwarten war, viel grösser als die der organischen Säuren.

Die Zahlen in VI sind mit diesem Mittelwerte von x^2 berechnet und stimmen, wie man sieht, ziemlich gut mit den Werten von V überein.

Wenn wir mit dem gefundenen Mittelwert von x^2 die Grenze ausrechnen für den Umsatz gleicher Äquivalente Alkohol und Säure, so finden wir, dass 74·39 % der Säure umgesetzt würden; d. h., wenn der Gleichgewichtszustand erreicht ist, haben wir angenähert:

$$C_2H_6O + HCl + 3\,C_2H_5Cl + 3\,H_2O.$$

Die erlangten Resultate zeigen:

1. Dass die Reaktion zwischen Äthylalkohol und Chlorwasserstoffsäure umkehrbar ist.
2. Dass die Reaktion dem Gesetz von Guldberg und Waage gehorcht, es sei denn, dass die Flüssigkeit nicht gleichartig bleibt.

Mitteilungen
des physikalisch-chemischen Instituts des Prof. Nasini an der Universität zu Padua. II.

IX. R. Nasini.
Über die Molekularrefraktion für Strahlen von unendlich grosser Wellenlänge.

Der Verfasser diskutiert die von Landolt und Jahn in ihrer Arbeit: „Über die Molekularrefraktion einiger einfacher organischer Verbindungen für Strahlen von unendlich grosser Wellenlänge“ (diese Zeitschrift X, 289. 1892) erhaltenen Resultate. Er hebt hervor, wie es, da man endlich einen praktischen Weg gefunden hat, um den Refraktions-Exponenten bezüglich eines Strahls von unendlich grosser Wellenlänge zu bestimmen, ersichtlich ist, dass das Brechungsvermögen als eine bedeutend mehr konstitutive Eigenschaft erscheint als bezüglich die gewöhnlichen Refraktionsexponenten; und gewisse Regeln bewähren sich zum Teil nicht besser, zum Teil ganz und gar nicht; dieses ist im Einklang mit dem, was der Verfasser immer behauptet hat. Der Verfasser besteht mit Landolt und Jahn auf dem Grundsatze, dass man nur mit grosser Vorsicht die Konstanten auf eine Klasse von Verbindungen anwenden kann, welche für eine andere Geltung haben, um dann Schlüsse herzuleiten, welche die Konstitution der organischen Verbindungen betreffen. Der Verfasser hebt noch die Thatsache hervor, dass man von der anomalen Dispersion, welche ganze Reihen von Substanzen darbieten, nicht das geringste Anzeichen auch in Ultrarot findet.

(R. R. Acc. dei Lincei. Classe di scienze fisiche etc. Vol. II, 1. Sem. p. 161. 1893.)

X. G. Carrara.
Über einige isomere Thetine.

G. Carrara beschäftigt sich damit Verbindungen zu bereiten, welche, mit vier verschiedenartigen Gruppen verbunden, Schwefel enthalten, und dies auch in der Absicht, um das erforderliche Material für anderweitige Arbeiten in Vereinigung mit dem Professor Nasini vorzubereiten. Bis jetzt hat er einige Derivate des Methyläthylthetins

erhalten, die er mit andern isomeren Verbindungen, die aber keinen Schwefel in der oben angegebenen Weise verbunden enthalten, verglichen hat.

Methyläthylthetin. — Von diesem Körper beschreibt er das Bromid, das Chloroplatinat und das Hydrat. Er bestimmte das kryoskopische Verhalten des Bromids in wässeriger Lösung und fand Molekularerniedrigungen, die jenen der Alkalibromide fast gleich waren. Das Chloroplatinat ist wohl krystallisiert, es schmilzt unter Zersetzung um 167°. Die Messungen der Krystalle dieses letzteren, wie die der andern Verbindungen wurden von Herrn Billows unter der Leitung des Prof. Panebianco ausgeführt:

System: trimetrisch: $a : b : c = 0{\cdot}9462 : 1 : 1{\cdot}0133$.

Beobachtete Formen: (001), (111).

Beobachtete Kombinationen: (111), (111) (001).

Winkel: $111 : \bar{1}11$ (73°·54′); $111 : 1\bar{1}1$ (69°·20′); $\bar{1}11 : \bar{1}1\bar{1}$ (68°·10 : ber. 68°·18′).

Die Krystalle sind rot mit einem Stich in Orange.

Carrara bestimmte den Gefrierpunkt der Lösungen des Hydrats Anhydrid in Wasser und Essigsäure und den Siedepunkt der alkoholischen Lösungen; er fand Werte, welche die einfache Formel $CH_3.C_2H_5.S.OH.CH_2.COOH$ für das Hydrat und $CH_3.C_2H_5.S<\begin{matrix}CH_2\\O\\|\\CO\end{matrix}$ für das Anhydrid beweisen.

Die beiden von Carrara bereiteten Isomeren, die er der Analogie halber Thetine zu nennen fortfährt, obgleich sie anstatt auf die Bromessigsäure auf die α- und β-Brompropionsäuren sich beziehen, sind die Dimethyl-α- und die Dimethyl-β-Propionylthetine. Der Gefrierpunkt des Bromids des ersteren, welcher ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, wurde bestimmt, und es ergab sich, dass es wie das Methyläthylthetinbromid sich verhält. Das Chloroplatinat, welches zwei Molekel Krystallisationswasser enthält, schmilzt bei 105—106° und hat die folgenden krystallographischen Konstanten:

System monoklin: $a : b : c = 2.3125 : 1 : 3{\cdot}051$; $\beta = 83°{\cdot}23'$.

Beobachtete Formen: (100), (101), ($\bar{1}$01), (110).

Beobachtete Kombinationen: (100) (101) (110); (100) (101) ($\bar{1}$01) (110).

Winkel: $100 : 101$ (34°·42′); $\bar{1}00 : \bar{1}01$ (39°·31′); $100 : 110$ (66·28½).

Die Krystalle sind dunkel orangerot gefärbt.

Was das Anhydrid und das Hydrat betrifft, so führen die kryoskopischen Ergebnisse auf die einfache Formel $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>S\begin{matrix}OH\\CH(COOH.CH_3)\end{matrix}$.

Das Chloroplatinat des Dimethyl-β-Propionylthetins, dessen Derivate sich weniger leicht als der andern Isomeren darstellen lassen, schmilzt bei 184° und hat die folgenden krystallographischen Konstanten:

System: Triklin: $a:b:c = 1{\cdot}087:1:1{\cdot}071$; $A = 67°26'$; $B = 126°26'$; $C = 112°6'$.
Beobachtete Formen: (100), (010), (001), ($\bar{1}11$), ($\bar{3}0$, 1, 5), ($\bar{3}$, $\bar{5}0$, 9).
Kombinationen (100) (010) (001) ($\bar{1}11$) ($\bar{3}0$ 1 5) ($\bar{3}$ $\bar{5}0$ 9).

Es wurden viele Winkel gemessen. Die Krystalle sind orangerot gefärbt.

Carrara bemerkt, dass auch für die thetinischen Verbindungen so wie für die sulfinischen die Beständigkeit mit dem Verlängern der Ketten sich vermindert, obwohl die Gegenwart des Karboxyls in diesen Fällen des vierwertigen Schwefels auf die Beständigkeit des Molekularbaues beitragen sollte.

(R. R. Acc. dei Lincei. Classe di scienze fisiche etc. Vol. II, 1. Sem., p. 180—223. 1893.)

XI. A. Ghira.
Über die Atomrefraktion des Bors.

Dr. A. Ghira hat nach der Methode der kleinsten prismatischen Ablenkungen einige Verbindungen des Bors optisch studiert: die Resultate seiner Untersuchungen sind in den beiden nebenstehenden Tabellen vereinigt.

Die Werte, die man für die Atomrefraktion des Bors erhält, sind in der folgenden kleinen Tabelle angeführt; den andern Elementen sind die gewöhnlichen Atomrefraktionen zugeschrieben:

Atomrefraktion des Bors.

	Linie H_α		Linie D	
	Formel n	Formel n^2	Formel n	Formel n^2
Bortrichlorid	5·23	2·80	—	—
Bortribromid	5·13	2·84	—	—
Triäthylborat	5·10	3·19	5·04	3·24
Triisobutylborat	5·63	3·43	5·52	3·37
Triisoamylborat	5·60	3·24	5·49	3·12
Triallylborat	3·73	2·32	3·87	2·73

Der Autor hat auch die auf das Borax (Gladstone) und die auf das Borsäureanhydrid (P. P. Bedson und W. Carleton Williams) bezüglichen Werte in Betracht gezogen; vom Borax erhält man, wenn man den Wert, der dem Natriumoxyd zukommt, abzieht, für B_2O_3 einen ein wenig kleineren Wert als den direkt gefundenen. Das Bor scheint in Borsäureanhydrid eine kleinere Atomrefraktion als in den andern

Tabelle I.

Name der Substanzen	t	d_4^t	μ_{H_α}	μ_D	μ_{H_β}	μ_{H_γ}	$\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}$	$\frac{\mu_{H_\alpha}^2-1}{(\mu_{H_\alpha}^2+2)\,d}$	$\frac{\mu_D-1}{d}$	$\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)\,d}$
Bortrichlorid	5·7°	1·42357	1·41951	—	1·42811	—	0·29468	0·17758	—	—
Bortribromid[1])	6·3	2·63845	1·53648	—	1·55329	1·56291	0·20333	0·11827	—	—
Triäthylborat	6·2	0·87815	1·37896	1·38076	1·38528	1·38883	0·43154	0·26313	0·43359	0·26423
Triisobutylborat	7·8	0·85637	1·40634	1·40841	1·41337	1·41731	0·47449	0·28703	0·47690	0·28832
Triisoamylborat	9·7	0·86321	1·41861	1·42083	1·42581	1·43000	0·48494	0·29231	0·48751	0·29367
Triäthylborat	8·3	0·93392	1·43049	1·43327	1·44041	1·44611	0·46062	0·27649	0·46253	0·27850

Tabelle II.

Name der Substanzen	Formel	Molekulargewicht	$P\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}$	$P\frac{\mu_{H_\alpha}^2-1}{(\mu_{H_\alpha}^2+2)\,d}$	$P\frac{\mu_D-1}{d}$	$P\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)\,d}$	$\frac{\mu_{H_\gamma}-\mu_{H_\alpha}}{d}$	$\frac{\mu_{H_\gamma}^2-1}{\mu_{H_\alpha}^2-1}$	$\frac{\mu_{H_\beta}-\mu_{H_\alpha}}{d}$	$\frac{\mu_{H_\beta}^2-1}{\mu_{H_\alpha}^2-1}$
Bortrichlorid	BCl_3	117·5	34·62	20·86	—	—	—	—	0·0060	1·0241
Bortribromid	BBr_3	251	51·03	29·69	—	—	0·0100	1·0602	0·0064	0·0381
Triäthylborat	$B(OC_2H_5)_3$	146	63·00	38·41	63·30	38·57	0·0113	1·0303	—	—
Triisobutylborat	$B(OC_4H_9)_3$	230	109·13	66·01	109·68	66·31	0·0128	1·0317	—	—
Triisoamylborat	$B(OC_5H_{11})_3$	272	131·90	79·50	132·60	79·88	0·0132	1·0320	—	—
Triäthylborat	$B(OC_3H_5)_3$	182	83·83	50·32	84·18	50·69	0·0167	1·0129	—	—

[1]) Das spezifische Gewicht bei 6·3 wurde extrapoliert.

Verbindungen zu haben und zwar die folgenden Werte, die auf die Linie $H\alpha$ sich beziehen: Formel n: 4·44 (30′), 3·64 (30″), 3·97 (wenn man dem Sauerstoff den Wert 3·182 beilegt, wie aus den Experimenten von Liveing und Dewar über den flüssigen Sauerstoff sich ergiebt): Formel n^2: 2·88 (30′); 1·69 (30″).

Der Autor hebt die Thatsache hervor, dass das Bor eine sehr konstante Atomrefraktion hat, da man dieselben Werte aus den Äthern und den Halogen-Verbindungen erhält, was z. B. beim Schwefel und Phosphor nicht der Fall ist. Er zeigt dann, wie die Molekularrefraktion der Borsäureäther als die Summe der des Borsäureanhydrids und von sechs Molekülen Alkohol mit Elimination der von drei Wassermolekülen sich darstellen lässt. Der Autor hebt noch die Thatsache hervor, dass entgegen dem, was man bisher angenommen hat, die Atomrefraktion des Bors immer grösser ist als jene des Kohlenstoffs, natürlich wenn beide aus analogen Verbindungen abgeleitet werden; glaubt übrigens aber nicht, dass in Rücksicht auf die grosse Veränderlichkeit der Atomrefraktionen der Elemente, man von Variationen derselben in Bezug auf das periodische Gesetz sprechen kann.

(R. R. Acc. Lincei. Classe di scienze fisiche etc. Vol. II, 1. Sem. 312. 1893.)

XII. G. Carrara.

Einfluss der Halogene auf den optischen Wert der doppelten Kohlenstoffverbindung.

Der Verfasser zeigt, wie es schon in der chemischen Litteratur verschiedene Beispiele von Substanzen giebt, welche doppelte Kohlenstoffverbindungen enthalten, die sich in Hinsicht auf die Brühlschen Regeln in dem Sinne ausnahmsweise verhalten, dass die gefundene Molekularrefraktion geringer als die berechnete ist. Solche Verbindungen sind: Acetylendibromid $CHBr = CHBr$ (Gladstone, Weegmann, diese Zeitschr. **2**, 218. 1888), Tribromäthylen $CHBr = CBr_2$ (Weegmann), Perchloräthylen $CCl_2 = CCl_2$ (Gladstone, Brühl).

Der Autor hat sich die Frage gestellt, ob diese Anomalien von der Anhäufung der Halogene im Molekül abhängen können, dies aber scheint ihm nicht wahrscheinlich, weil oft das Halogen keinen Einfluss hat oder vielmehr die Refraktion vergrössert. Er vermutete, dass die Thatsache davon abhänge, dass das Halogen mit dem nicht gesättigten Kohlenstoffatom verbunden ist, und suchte Verbindungen solcher Art zu studieren, die aber ein sehr wenig kompliziertes Molekül hätten um den störenden Einfluss der Anhäufung der Kohlenstoffatome zu vermeiden.

Er untersuchte das Vinylbromid $CHBr = CH_2$, für das er die folgenden Werte bei 4° erhielt:

$d_4^4 = 1{\cdot}56558$; $\mu_{H_\alpha} = 1{\cdot}44276$; $\mu_D = 1{\cdot}44622$; $\mu_{H_\beta} = 1{\cdot}45496$; $\mu_{H_\gamma} = 1{\cdot}46251$,

$\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d} = 0{\cdot}28281$; $\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d} = 0{\cdot}16926$; $\frac{\mu_{H_\gamma}-\mu_{H_\alpha}}{d} = 0{\cdot}01269$

$P\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d} = 30{\cdot}26$; $R_{=}n = 31{\cdot}60$ (Diff. $-$ 1·34); $Rn = 29{\cdot}20$ (Diff. $+$ 1·06)

$P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d} = 18{\cdot}10$; $R_{=}n^2 = 18{\cdot}81$ (Diff. $-$ 0·76); $Rn^2 = 17{\cdot}03$ (Diff. $+$ 1·07).

und das Iso-α-Brompropylen CH_3CH, für das er bei 14·6° erhielt:
$\quad\quad\quad

Carrara glaubt mithin seine Hypothese gerechtfertigt, dass die Verminderung im Brechungsvermögen von der Stellung des Halogens abhänge, da es nicht zulässig ist, dass es von der Einfachheit der Verbindung abhänge, da aus Liveings und Dewars Experimenten sich ergiebt, dass das flüssige Äthylen mit Brühls Regeln übereinstimmt. Im Einklang mit Carraras Hypothese würde auch die Thatsache stehen, dass die Halogenderivate des Benzols und anderer Kerne ein sehr geringes Brechungsvermögen haben: es ist wahrscheinlich, obwohl es nicht sicher ist, wenn auf eine Reihe von Verbindungen die Betrachtungen übertragen werden, die für eine andere Reihe Gültigkeit haben, dass in der aromatischen Reihe die Halogenderivate, welche das Halogen im Kern enthalten, ein Brechungs- und Dispersionsvermögen haben, das geringer ist als die isomeren Verbindungen, die es in Seitenkette enthalten. Der Vergleich zwischen dem Benzylchlorid und dem Chlortoluol (Gladstones Experimente) würden diese Ansicht unterstützen. Der Autor fährt in diesem Studium fort.

(R. R. Acc. Lincei. Classe di scienze fisiche etc. Vol. II, 1. Sem., p. 353. 1893.)

XIII. A. Ghira.

Über das Molekularvolumen einiger Borverbindungen.

Dr. A. Ghira hat das Molekularvolumen auf 0° einiger Borverbindungen bestimmt und die folgenden Resultate gefunden:

	Molekular-Gewicht	d_4^0	Molekular-Volumen bei 0°
Bortrichlorid BCl_3	117·5	1·43386	81·94
Bortribromid BBr_3	251	2·64985	94·72
Triäthylborat $B(OC_2H_5)_3$	146	0·88633	164·72
Triisobutylborat $B(OC_4H_9)_3$	230	0·86437	266·09
Triisoamylborat $B(OC_5H_{11})_3$	272	0·87112	312·24
Triallylborat $B(OC_3H_5)_3$	182	0·94209	193·19

Der Autor hebt hervor, dass der Unterschied zwischen dem Molekularvolumen des Bromids und der des Chlorids 12·78 ist, während er in analogen Fällen sehr verschieden ist; so ist bei 0° zwischen dem Phosphortribromid und dem Phosphortrichlorid der Unterschied 7·45. Für den Zuwachs CH_2 hat man sehr nahe 16, ein Wert, welchen auch Horstmann[1]) gefunden hat. Der Autor hebt dann die Thatsache her-

[1]) Horstmann, Über die Vergleichbarkeit flüssiger Verbindungen in Bezug auf ihr Volum bei den Siedepunkten und bei anderen Temperaturen. Berl. Ber. 19, 1578. 1886.

vor, dass das doppelte Molekularvolum des Borsäureäthers bei 0° gleich ist der Summe der Molekularvolume eines Moleküls Borsäureanhydrid [1]) B_2O_3 und von sechs Alkoholmolekeln unter Elimination des Volumens von drei Molekeln Wasser, wie aus der folgenden Übersicht ersichtlich ist, wo die Molekularvolume der Alkohole aus Lossens und Zanders, Kopps und Thorpes Arbeiten hergeleitet sind:

	Molekular-Volumen bei 0° gef.	Molekular-Volumen bei 0° berechnet $\frac{(\text{Vol. } B_2O_3 + 6\,\text{Vol Alkohol} - \text{Vol. Wasser})}{2}$	Differenz Vol. B_2O_3 + 6 Vol. Alkohol — 2 Mol. Vol. gefunden
Triäthylborat $B(C_2H_5O)_3$	164·72	$^1/_2(37{\cdot}84 + 342{\cdot}60 - 54) = 163{\cdot}22$	$380{\cdot}44 - 329{\cdot}44 = 51 (17\times 3)$
Triisobutylborat $B(C_4H_9O)_3$	266·09	$^1/_2(37{\cdot}84 + 544{\cdot}14 - 54) = 264{\cdot}00$	$581{\cdot}98 - 532{\cdot}18 = 49{\cdot}8 (16{\cdot}6\times 3)$
Triisoamylborat $B(C_5H_{11}O)_3$)	312·24	$^1/_2(37{\cdot}84 + 640{\cdot}14 - 54) = 311{\cdot}94$	$677{\cdot}98 - 624{\cdot}48 = 53{\cdot}5 (17{\cdot}83\times 3)$
Triallylborat $B(C_3H_5O)_3$	193·19	$^1/_2(37{\cdot}84 + 400{\cdot}08 - 54) = 191{\cdot}96$	$437{\cdot}92 - 386{\cdot}38 = 51{\cdot}54 (17{\cdot}18\times 3)$

Die Übereinstimmung zwischen dem Experiment und der Berechnung ist sehr befriedigend; ein ähnliches Verhältnis wurde, und nur bei 0°, von Horstmann für die Äther, welche aus den Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und aus den Alkoholen $CnH_{2n+2}O$ entstehen, beobachtet. Für das Wasser leitete Horstmann Ziffern her, welche zwischen 16·5 und 18·8 schwanken; Ghira bedeutend mehr übereinstimmende zwischen 16·6 und 17·83.

(R. R. Acc. Lienci. Classe di scienze fisiche etc. Vol. II, 1. Sem., p. 358. 1893.)

XIV. G. Carrara.

Über das polymere Thiophosgen.

G. Carrara hat kryoskopisch und optisch die feste polymere Verbindung des Thiophosgens studiert, welche sich durch Einwirkung auf dasselbe bildet, und die nach Rathke eine doppelte Formel das Thiophosgens besitzt und nichts anders ist als das Methyläther der Perchlorodithioameisensäure $S=\overset{Cl}{C}-S-CCl_3$. Für den Gefrierpunkt in benzolischer Lösung erhielt er die folgenden Resultate, welche die doppelte Formel bestätigen:

[1]) J. J. Bedson und W. Carleton Williams: Berl. Ber. 14, 2549. 1881.

Konzentration	Erniedrigung	Erniedrigungs-Koëffizient	Molekulare Erniedrigung für $(CSCl_2)_2$	Molekular-Gewicht (230)
12·69	2·75	0·216	49·8	226
8·62	1·90	0·220	50·6	222
7·09	1·59	0·224	51·5	218
5·41	1·21	0·223	51·2	219
3·53	0·80	0·226	51·9	216
2·13	0·49	0·230	52·9	213
1·04	0·25	0·239	54·9	205

Was das Brechungsvermögen betrifft, wurde die Verbindung in zwei benzolischen Lösungen untersucht und die Resultate waren die folgenden, welche sich auf die feste Substanz beziehen:

I. $\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d} = 0{\cdot}33279;$ $\quad P\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d} = 76{\cdot}54 = 2\times 38{\cdot}27$

$\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)\,d} = 0{\cdot}19106;$ $\quad P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)\,d} = 43{\cdot}94 = 2\times 21{\cdot}97$

II. $\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d} = 0{\cdot}33352;$ $\quad P\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d} = 76{\cdot}70 = 2\times 38{\cdot}35$

$\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)\,d} = 0{\cdot}19107;$ $\quad P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)\,d} = 43{\cdot}94 = 2\times 21{\cdot}97.$

Carrara untersuchte auch das flüssige Thiophosgen und das Perchlormethylmerkaptan und erhielt die folgenden Resultate;

t	d_4^t	μ_{H_α}	$\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}$	$P\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}$	$\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}$	$P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}$
			Thiophosgen $CSCl_2$.			
9°	1·53951	1·53819	0·34958	40·20	0·20323	23·37
			Perchlormethylmerkaptan CCl_3SCl.			
11°	1·71785	1·54428	0·31683	58·93	0·18384	34·19

Der Autor hebt noch die Thatsache hervor, dass man aus dem Thiophosgen und aus seinen Abkömmlingen für die Atomrefraktion des Schwefels geringere Werte erhält, als die es im Schwefelkohlenstoff und in Schwefelmono- und -dichlorid hat, ausserdem dass im polymeren Thiophosgen der Schwefel ein geringeres Brechungsvermögen besitzt als im Thiophosgen und im Perchlormethylmerkaptan. Dieses stimmt weder mit dem, was Brühl seit langer Zeit angegeben hat, nämlich, dass die Polymeren immer ein grösseres Brechungsvermögen haben als das der einfachsten Verbindungen, noch damit, was Nasini für viele schwefelhaltige Verbindungen beobachtet hat, dass die Aufhäufung des Schwefels

im Molekül das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen sehr erhöht. Noch weniger kann man die Verminderung aus der Konstitutionsformel erklären, da im polymeren Thiophosgen nach Rathkes Formel eins der Schwefelatome sich in demselben Zustande befindet wie in Thiophosgen ($C=S$), und das andere in dem Zustande, in welchem es sich in Perchlormethylmerkaptan befindet. Es würde scheinen, dass Rathkes Formel mit den optischen Angaben nicht übereinstimme, anderseits aber ist sie vom chemischen Standpunkte aus sehr sicher, und es ist nicht leicht sich eine andere zu denken, welche mit den optischen Angaben übereinstimmt.

(R. R. Acc. Lincei. Classe di scienze fisiche etc. Vol. II, 1. Sem., p. 421. 1893.)

XV. F. Zecchini.

Über einen bemerkenswerten Fall von anomaler Vermehrung im Brechungsvermögen der phenylierten Basen.

Dr. Zecchini vergleicht die Molekularrefraktion des Anilins (Brühl und Gladstone) mit jenen des Diphenyl- und des Triphenylamins, die er in Benzollösung untersucht hat; die Experimente werden mit Pulfrichs Refraktometer angestellt und beziehen sich auf die Linie D. Die Resultate sind die folgenden:

	$\frac{\mu_D-1}{d}$	$P\frac{\mu_D-1}{D}$	Atomrefraktion für N Formel n		$\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d}$	$P\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d}$	Atomrefraktion für N Formel n^2	
Anilin $C_6H_5.H_2N$	0·57389	53·37	6·90	7·46	0·32864	30·56	3·07	3·38
Diphenylamin $(C_6H_5)_2HN$	0·60379	102·04	13·61	14·65	0·34094	57·62	5·81	6·41
Triphenylamin $(C_6H_5)_3N$	0·60978	149·40	18·81	20·49	0·34474	84·46	8·32	9·22

Das Refraktionsvermögen des Stickstoffs im Dyphenylamin ist ungefähr doppelt und im Typhenylamin ungefähr das dreifache von jenem, welches im Monophenylamin enthalten ist. Der Autor, ohne dieser Thatsache eine zu grosse Wichtigkeit beizulegen, bemerkt, dass dies das erste Beispiel eines Multiplengesetzes im Refraktionsvermögen eines Elements sein würde; bei den Basen der fetten Reihe bewährt sich eine solche Thatsache nicht; in der That haben wir (Gladstone):

	$P\frac{\mu_A-1}{d}$	Atomrefraktion N
Äthylamin $C_2H_5.H_2N$	24·47	5·37
Diäthylamin $(C_2H_5)_2HN$	39·36	5·06
Triäthylamin $(C_2H_5)_3N$	54·62	5·12
Propylamin $C_3H_7.H_2N$	31·57	4·87
Dipropylamin $(C_3H_7)_2NH$	54·80	5·30
Tripropylamin $(C_3H_7)_3N$	77·91	5·61

Es ist auch leicht zu sehen, wenn man die geeigneten Berechnungen macht, dass die Einführung der ersten Phenylgruppe ins Anilin einen grösseren Refraktionszuwachs mit sich bringt, während die Einführung der zweiten Gruppe, wenn sie auch einen Zuwachs bezüglich auf den berechneten Wert des Phenyls oder den, welchen es in Benzol hat, im Gegenteil keinen Zuwachs mit sich bringt, vielmehr eine Verminderung in Bezug auf jenen, den es im Diphenylamin hat.

Es ist dies gewiss einer der bemerkenswertesten Fälle von Vermehrung im Brechungsvermögen, erzeugt durch zwei Gruppen, die ihrerseits mit hoher Refraktion ausgestattet sind; Vermehrungen solcher Art lassen sich nicht aus unsern Strukturformeln voraussehen, wie die ersten Male von Prof. Nasini hervorgehoben worden ist. Von Wichtigkeit ist, dass gewöhnlich eine solche Vermehrung sich ereignet, wenn die Gruppen mit hohem Brechungs- und Zerstreuungsvermögen sich direkt vereinigen; hier dagegen ereignet sie sich und in einer sehr auffallenden Weise, obgleich die Vereinigung mittels des Stickstoffatoms bewerkstelligt ist.

(R. R. Acc. Lincei. Classe di scienze fisiche etc. Vol. II, 1. Sem., p. 491. 1893.)

Über Lösungen von Natrium-Silikaten; insbesondere auch über einen Einfluss der Zeit auf deren Konstitution[1]).

Von

F. Kohlrausch.

(Mit 3 Textfiguren.)

Ich habe den Versuch gemacht, ob über den noch wenig aufgeklärten Charakter von Silikatlösungen aus deren elektrischer Leitfähigkeit Beiträge zu gewinnen sind. Dass man bei diesen Körpern manches anders finden würde, als bei den übrigen Elektrolyten, liess sich erwarten und hat sich bestätigt.

Eingehend untersucht wird das einfache Natrium-Silikat $Na_2 Si O_3$ und eine mit Kieselsäure stark übersättigte Verbindung $Na_2 O$, $3{\cdot}4\, Si O_2$. Ersteres Salz leitet in verdünnter Lösung besser als alle anderen untersuchten Salze äquivalenter Konzentration, was kaum anders zu deuten ist, als durch einen beträchtlichen Zerfall in Alkali und Kieselsäure. In starker Lösung gehört es zu den schlechtest leitenden Salzen.

Das Polysilikat leitet ebenfalls, aber nur in äusserster Verdünnung, relativ gut und sinkt mit wachsender Konzentration sehr rasch zu abnorm kleinen Werten. Auch der Temperatur gegenüber hat es ein ungewöhnliches Verhalten.

Ausserdem wurden Mischungen von Natron und Kieselsäure in verschiedenen Verhältnissen untersucht. Aus dem Gang des Leitvermögens wird die Annahme wahrscheinlich, dass die kieselsäurereichste Verbindung in Lösung ungefähr mit der Formel $Na_2 Si_2 O_5$ oder $Na_2 O$, $2 Si O_2$ zusammenfällt. Die Menge gelöster Kieselsäure, welche dieses Verhältnis übersteigt, scheint unverbunden zu bleiben.

Diese überschüssige Kieselsäure zeigt nun merkwürdige Erscheinungen chemischer Nachwirkung: erstens, wenn man eine konzentrierte Lösung mit Wasser verdünnt, so vergeht eine lange Zeit, bis ein Gleich-

---

[1]) Der kgl. Ges. der Wiss. zu Göttingen im Auszuge vorgelegt am 6. August 1892; siehe Nachr. S. 461.

gewichtszustand der neuen Lösung eingetreten ist. Zweitens, wenn man zu einer Lösung des Polysilikates Alkali zufügt, so verstreicht auch hier eine je nach dem Alter der verdünnten Lösung verschieden grosse, teilweise beträchtliche Zeit, bis die Stoffe ein chemisches Gleichgewicht erlangt haben. Nach Ausscheidungen, welche diese Erscheinungen täuschend verursachen könnten, habe ich vergeblich gesucht.

1. Einfach gesättigtes Natriumsilikat Na_2SiO_3.

Das krystallisierte Präparat von Trommsdorff (mit $9H_2O$) wurde umkrystallisiert und eine gesättigte Lösung ($s_{18}/_4 = 1{\cdot}2600$; $-\frac{ds}{dt}_{18} = 0{\cdot}00065$) hergestellt. Hr. Schirmacher fand durch Ausfällen mit HCl und Behandeln des eingedampften und geglühten Filtrats mit $AgNO_3$ einen Gehalt von 4·47 g-Äquiv. $\frac{1}{2}SiO_2$ und 4·48 g-Äquiv. Na im Liter Lösung. Direktes Eindampfen und Glühen liess 4·518 g-Äquiv. $\frac{1}{2}Na_2SiO_3$ berechnen. Der Gehalt dieser Ausgangslösung wurde hiernach $m = 4{\cdot}50$ gesetzt.

Die Verdünnung geschah nach Volumen; für die sehr schwachen Lösungen mit Wasser, welches mit einem kohlensäurefreien Luftstrom behandelt worden war. Ausserdem wurde noch eine heiss gesättigte Lösung untersucht, welche erkaltet klar blieb, sich auch umgiessen liess und aus dem spez. Gewicht 1·3576 auf den Gehalt $m = 6{\cdot}4$ extrapoliert wurde.

Die Leitvermögen ($Hg = 1$) bestimmte man in geschlossenen Gefässen geeigneter Kapazität, die verdünnteren Lösungen befanden sich in Flaschen mit eingeschliffenen Thermometern. Unter diesen Umständen liess sich auch der Temperatur-Einfluss auf das Leitvermögen, selbst für $m = 0{\cdot}0001$, ohne Mühe ermitteln, was ohne Ausschluss der Atmosphäre hier unmöglich gewesen wäre[1]).

In sehr grosser Verdünnung erleidet Na_2SiO_3 eine Depression des Leitvermögens durch das Wasser so, wie die Säuren, Alkalien und Karbonate. Je nach der Beschaffenheit des Wassers werden dann etwas verschiedene Leitvermögen erhalten. Die grösseren sind im folgenden bevorzugt worden.

Tab. 1 giebt die Gehalte m nebst einigen spezifischen Gewichten s, dann die Leitvermögen der Lösung K sowie die des lösenden Wassers. Die Äquivalent-Leitvermögen k/m sind für die verdünntesten Lösungen sowohl ohne Korrektion wegen des Wassers (Λ), wie nach

[1]) Kohlensäure drückt das Leitvermögen beträchtlich herunter.

Abrechnung von dessen Leitung gegeben (λ); die letzteren zeigen anfänglich eine starke Depression[1]).

Tabelle 1. $NaSiO_3$ bei 18°.

$s_{18/4}$	m	$10^8 . K$	Wasser	$10^8 \Lambda$	$10^8 \lambda$	$\frac{1}{k_{18}} \frac{dk}{dt_{22}}$	δ
	0·0001	0·1363	0·011	1363	1253	0·0273	0·00026
	0·0002					0·0271	0·00029
	0·0005	0·6853	0·013	1371	1345	0·0249	
	0·001	1·359	0·014	1359	1345	0·0232	0·00014
	0·0045	5·74	0·011	1279	1276		
	0·007					0·0215	
	0·013					0·0213	
	0·0225	27·73	0·01		1232		
	0·045	53·11			1180	0·0216	
	0·059					0·0217	
	0·1004	108·3			1079		
	0·2008	198·3			988	0·0225	
	0·3162				902		
	1·00	670			670		
1·0772	1·265	763·9			604	0·0244	
	2·529	1028			406·4	0·0273	
1·2227	3·793	1031			271·6	0·0316	
1·2600	4·50	963·9			214·2	0·0347	0·00053
1·358	6·4	655			102	0·0465	

[1]) Einen Aufschluss über das eigentliche Leitvermögen zu geben, kann bei Elektrolyten mit Depression Λ so wenig beanspruchen wie λ. Letzteres ist immer zu klein; Λ je nach Umständen zu klein oder zu gross.

Ich möchte hier nebenbei bemerken, dass man bei gutem Wasser für die Säuren einen Schritt weiter zu kommen scheint, wenn man das Leitvermögen des Wassers mit Ostwald aus Ammoniumkarbonat erklärt, welches mit der Säure zunächst ein Ammoniaksalz bildet, dessen Leitvermögen man in Rechnung setzt. Ich berechne hiermit z. B. aus meinen alten Beobachtungen (Wied. Ann. **26**, 196. 1885):

	für $m =$	0·00002	0·00006	0·0001	0·0002	0·0006	0·001	0·002	0·006	0·01
HCl	$10^7 . \lambda =$	(391)	353	350	350	350	349	347	345	342
HNO_3		(363)	340	341	345	346	346	346	343	340
H_2SO_4		(399)	348	345	345	340	335	326	301	286

Für 0·00002 waren brauchbare Werte nicht zu erwarten. Andere Reihen an HCl mit anderem Wasser geben eine bemerkenswerte Übereinstimmung, so dass der Weg wohl ein eingehenderes Studium verdient.

Die Temperaturkoëffizienten, aus Beobachtungen bei 18° und 26° abgeleitet, haben dieselbe durch die Überschrift definierte Bedeutung, wie bei meinen früheren Beobachtungen. Einige Lösungen sind noch bei etwa 2° untersucht worden. Daraus ist das Wachstum δ des Temp.-Koëff. auf 10 berechnet ($\frac{1}{2}\,\delta$ würde der Koëffizient eines quadratischen Gliedes sein).

2. Beobachtungen an Polysilikat Na_2O, $3{\cdot}4\,SiO_2$.

Eine starke Lösung von einfachem Silikat wurde mit überschüssiger Kieselsäure längere Zeit gekocht. Zwei Analysen der Lösung ($s_{18}/_4 = 1{\cdot}366$) ergaben Hrn. Schirmacher im Liter

3·698 g-Äquivalent Na	12·574 g-Äquivalent $^1/_2 SiO_2$
3·687	12·594
Mittel 3·692	12·584

Für diese Ausgangslösung ist also

$$m = 3{\cdot}692\,(Na_2O,\ 3{\cdot}41\,SiO_2)\tfrac{1}{2}.$$

Sie wurde mit Wasser verdünnt. Die Zahlen von Tab. 2 haben die frühere Bedeutung; m ist immer der Gehalt an Na = g-Mol./Liter. Das Verhältnis $SiO_2 : Na_2O = 3{\cdot}41$ bleibt immer dasselbe. k Wasser = 0·015 ist überall schon abgerechnet.

Tabelle 2.

$m\,(Na)$	$10^8\ k_{18}$	$10^8\ \frac{k}{m}$	$\frac{1}{k_{18}}\frac{dk}{dt_{22}}$	δ
0·000157	0·1527	972	0·0297	+ 0·00042
0·000788	0·605	768	0·0302	
0·00788	4·863	617	0·0263	32
0·0788	38·86	493	0·0258	23
0·788	203·7	258·5	0·0288	29
1·576	279·4	177·3	0·0310	34
3·152	289·2	91·8	0·0369	61
3·693	265.7	72·0	0·0406	0·00083

3. Übersicht.

Zur Übersicht sollen die Leitvermögen graphisch dargestellt werden, und zwar mit noch einigen anderen Natriumverbindungen und $MgSO_4$. Die Abscisse giebt nicht den Gehalt m in der Volumeinheit, mit welchem man die starken Verdünnungen nicht wohl darstellen kann, sondern so wie früher wähle ich die lineare Dichtigkeit $m^{1/3}$ als Abscisse.

Beide Verbindungen finden keine Analoga unter den anderen Natrium-Elektrolyten. Das einfach gesättigte Salz giebt, von der anfänglichen Depression abgesehen, allerdings eine fast gerade Linie, so wie z. B. auch $NaCl$, $NaNO_3$, $NaC_2H_3O_2$. Sein Leitvermögen ist also wie das der letzteren nahe darstellbar durch

$$\lambda = \lambda_\infty - B \cdot m^{1/3}$$

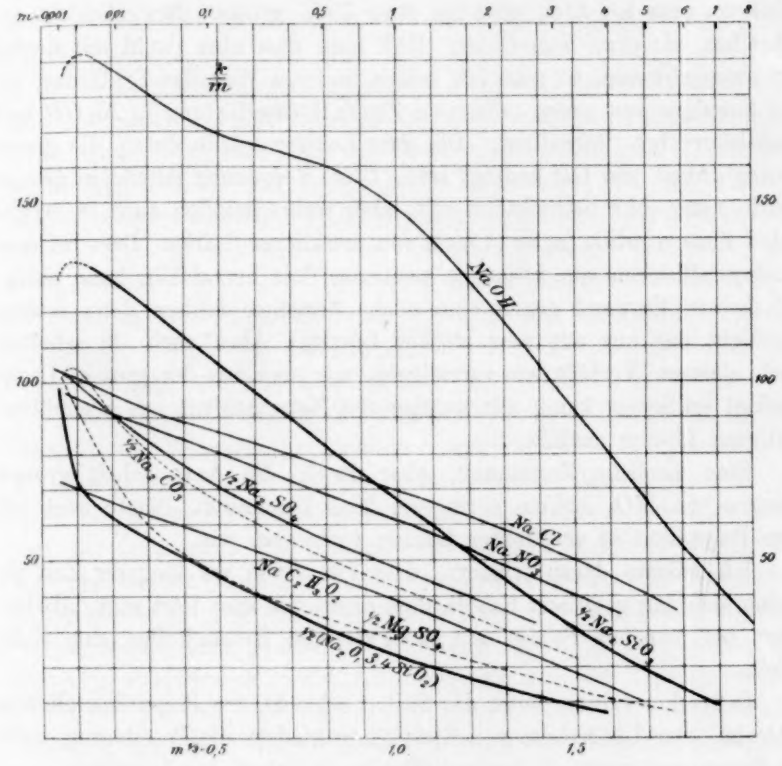


Fig. 1.

Aber der Wert λ_∞ für unendliche Verdünnung (etwa $1500 \cdot 10^{-8}$; für $NaCl$ $1040 \cdot 10^{-8}$) ist viel grösser als bei den anderen Salzen. Die Konstante B (etwa gleich $800 \cdot 10^{-8}$; für $NaCl$ $400 \cdot 10^{-8}$) ist aber ebenfalls viel grösser, so dass, im Vergleich mit $NaCl$, in grosser Verdünnung das Silikat um 30 bis 40 % besser leitet, in normaler Lösung ungefähr gleich gut, in konzentrierter Lösung dreimal schlechter.

Das Wasserglas hat im Gegenteil eine stark gekrümmte Kurve. Es erreicht in grosser Verdünnung das Leitvermögen von $NaCl$, fällt aber

anfangs sehr rasch ab, steiler, als irgend ein mir bekanntes Salz und leitet in normaler Lösung dreimal, in konzentrierter acht mal schlechter als $NaCl$.

Man hat es also bei beiden Körpern mit Elektrolyten zu thun, welche aus der Reihe der bekannten Salze wesentlich heraustreten.

Nimmt man in dem neutralen Salz nach Analogie die Ionen $2Na$ und SiO_3 an, so müsste man, um die grossen Anfangswerte von λ zu erklären, dem Ion SiO_3 eine um etwa 70 % grössere Beweglichkeit zuschreiben, als etwa dem Chlor. Hält man dies aber (wohl mit Recht) für ausgeschlossen, so sehe ich keinen anderen Weg der Erklärung, als die Annahme von einem teilweisen Zerfall des Salzes in $NaOH$ und Kieselsäure bez. Polysilikat. Die gute Leitung würde durch die grosse Beweglichkeit von OH bedingt sein. Diese Zersetzung müsste in grosser Verdünnung sehr beträchtlich sein, aber wahrscheinlich auch in erheblicher Konzentration ($m = 1$) noch von merklicher Stärke. Dass bei dem Auskrystallisieren von Lösungen neutrales Salz herausfällt, kann natürlich keinen Einwand gegen eine solche Annahme bilden; denn erstens geschieht das nur aus sehr starker Lösung. Aber auch da scheinen noch abnorme Verhältnisse vorzuliegen, wie man aus der grossen Langsamkeit schliessen kann, mit welcher das Natrumsilikat aus einer übersättigten Lösung ausfällt.

Eine ähnliche Zersetzung, aber durch die Anwesenheit grosser Mengen von SiO_2 auf ein geringeres Mass beschränkt, dürfte auch bei dem Polysilikat in verdünnter Lösung vorhanden sein.

Ich möchte daran erinnern, dass ich schon vor längerer Zeit als meine Meinung geäussert habe[1]), dass diese, wie man jetzt sagt, „Hydrolyse“ bei manchen Salzen mit mehrwertigen Bestandteilen eine Rolle spielt.

In starker Lösung leitet das Silikat schlecht, das Polysilikat abnorm schlecht. Der Überschuss von Kieselsäure hindert die Wanderung, wohl im Zusammenhange mit der ungeheuren Zähigkeit der Lösungen.

Vergleicht man die Kurve unseres Natronwasserglases mit der ebenfalls stark gekrümmten Kurve der Salze vom Typus $MgSO_4$, so laufen beide in einem Mittelstück fast zusammen; mit wachsender Konzentration senkt sich dann unsere Kurve tiefer als die andere. Nach dem Nullpunkt zu aber ist sie zunächst weniger steil als die andere, liegt also gleichfalls tiefer, bis sie sich etwa von 0·001 abwärts mit grosser Geschwindigkeit hebt und jene schliesslich einholt. Die Dissociation oder

[1]) Wied. Ann. 26, 211. 1885.

Hydrolyse, welche die Leitung fördert, tritt also bei dem Natronwasserglase besonders kräftig erst in stärkerer Verdünnung ein, als bei $MgSO_4$ etc.

Die Leitfähigkeit k selbst erreicht bei dem einfachen wie bei dem Polysilikat ein Maximum vor der Sättigung, nämlich bei Na_2SiO_3 $1055 \cdot 10^{-8}$ für $m = 3{\cdot}2$, $s = 1{\cdot}19$ oder 17 %, bei Na_2O, $3.4\,SiO_2$ nur $300 \cdot 10^{-8}$ und schon für $m = 2{\cdot}5$, $s = 1{\cdot}25$ oder 27 %, d. h. niedriger bleibend und bei kleinerem m eintretend, als bei irgend einem Salze bekannt ist.

Die sonst bei Körpern alkalischer Reaktion, soviel mir bekannt ist, ausnahmslos eintretende Depression des Leitvermögens in grosser Verdünnung zeigt sich auch bei dem einfach gesättigten Silikat, aber nicht bei dem Polysilikat, obwohl das letztere wie das erstere alkalisch reagiert und das Alkali mit Lackmus vollständig zu titrieren gestattet. Das ist also wieder eine Ausnahmsstellung. Freilich ist nicht ausgeschlossen, dass eine Depression durch das rasche Ansteigen des molekularen Leitvermögens verhindert wird, die Kurve zum Umbiegen zu bringen. Wenn das der Fall ist, so würde also das eigentliche Leitvermögen nach dem Nullpunkt zu noch rapider ansteigen, als es scheint.

Ganz abnorm gross ist der Temperaturkoëffizient für die Leitfähigkeit des Polysilikats, besonders sowohl in sehr verdünnter wie auch in stark konzentrierter Lösung. Das letztere lässt sich wohl nach Analogie in Zusammenhang bringen mit der ebenfalls abnormen Zähigkeit der Lösungen. Die Ursachen der grossen Werte in starker Verdünnung werden in den mit der Temperatur wachsenden Zersetzungen zu suchen sein. Das einfache Silikat zeigt der Temperatur gegenüber weiter nichts auffallendes, als gleichfalls einen in sehr grosser Verdünnung ungewöhnlich stark steigenden Einfluss der Temperatur[1]).

Die zweiten, überall positiven Temperaturkoëffizienten beweisen, dass das Wachstum von k überall beschleunigt stattfindet[2]). Die Beschleunigung ist bei dem Polysilikat in starker Konzentration

[1]) Als etwas dem obigen verwandtes darf ich hier wohl anmerken, dass der Temperaturkoëffizient der Natronlauge von der Konzentration $m = 0{\cdot}01$ auf 0·00025 noch um 0·0023 ansteigt. Von Schwefelsäure habe ich das starke Ansteigen um etwa 0·003 zwischen 0·01 und 0·001 schon früher hervorgehoben (Wied. Ann. **26**, 223). Aber auch von 0·001 auf 0·0001 habe ich noch ein Wachstum um 0·0015 gefunden. Ein eingehendes Studium dieser Verhältnisse, die doch manches Licht auf die Beschaffenheit der Lösungen werfen können, wäre zu wünschen.

[2]) Für 0·01 des Polysilikats ist die Beschleunigung in höherer Temperatur weniger stark: man fand $\frac{1}{k_{18}} \frac{dk}{dt} = 0{\cdot}0223$ für 10°, 0·0272 für 25°, 0·0300 für 39°.

sehr gross, wie man das übrigens nach den Beobachtungen von Grotrian und von mir an zähen Lösungen (H_2SO_4, H_3PO_4, $NaOH$) zu sehen gewohnt ist.

Zu runden Äquivalentgehalten (m an Natrium) interpoliere ich aus dem vorigen noch Tab. 3. λ ist gleich k/m.

Tabelle 3. 18°.

m	Na_2SiO_3			Na_2O, 3·4 SiO_2		
	$10^8 k$	$10^7 \lambda$	$\frac{1}{k_{18}} \frac{dk}{dt_{22}}$	$10^8 k$	$10^7 \lambda$	$\frac{1}{k_{18}} \frac{dk}{dt_{22}}$
0·0001	(0·125)	(125)	0·0272	0·100	100	
0·0003	0·40	(134)	0·0253	0·258	86	0·0300
0·001	1·35	135	232	0·73	73	286
0·003	3·99	133	220	1·98	66	271
0·01	12·8	128	214	6·1	61	262
0·03	36·4	121	215	16·6	55	258
0·1	108·0	108	220	47·0	47	260
0·3	273	91	228	111	37	269
1	670	67·0	240	280	28	294
2	960	48·0	260	298	14·9	325
3	1050	35·0	286	300	10·0	0·0360
4	1020	25·5	325	240	6·0	0·042
6	730	12·4	0·0435			

4. Mischungen von Natron und Kieselsäure in verschiedenen Verhältnissen.

Es wird der Mühe wert sein zu suchen, ob das elektrische Leitvermögen über die bis jetzt so gut wie unbekannte Art, wie ein Überschuss von SiO_2 mit Natron in der Lösung verbunden ist, etwas aussagt.

Ich habe wenigstens für einen Gehalt an Natrium, nämlich für $m = 0{\cdot}01$ einen Satz von Beobachtungen von $NaOH$ an bis zu dem Wasserglase Na_2O, 3·4 SiO_2 durchgeführt. Man mischte (immer mit vorsichtigem Ausschluss atmosphärischer Kohlensäure) Natronlösung mit Wasserglaslösung und wartete (§ 5), bis das Leitungsvermögen stationär geworden war.

Bei einer Reihe ging man von der Ätznatron-, bei der andern von der Wasserglaslösung aus. Durch einen Irrtum enthielt die erstere Lösung nur 0·00955 g-Äquiv. Natrium. Ich korrigiere die Resultate gleich auf den genauen Gehalt von 0·01 Na, wie folgt. Es ist

$$k = m.\lambda,$$

wo auch $\lambda = k/m$ mit m veränderlich ist. Also ist die an dem beobachteten k anzubringende Korrektion Δk, wenn Δm der Fehlbetrag an 0·01 ist, gegeben durch

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \Delta m \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{\lambda}\frac{d\lambda}{dm}\right).$$

Die kleine Abweichung $\frac{1}{\lambda}\frac{d\lambda}{dm}$ von der Proportionalität kann man aus den Kurven für $NaOH$, Na_2SiO_3 und Na_2O, 3·4 SiO_2 entnehmen und für die zwischenliegenden Mischungen interpolieren.

Die erste Spalte von Tabelle 4 enthält das Äquivalentverhältnis p von SiO_2:Na_2O. Dann folgt unter m die Anzahl g-Äquivalente von der so definierten Mischung im Liter und das für diese Lösung bei 18° gefundene Leitvermögen k'. Das wie oben korrigierte Leitvermögen k gilt dann für eine Lösung, welche 0·01 g-Äquiv. der Mischung $(Na_2O + pSiO_2)_{1/2}$ im Liter enthält.

Zu einer Anzahl von Lösungen ist auch der Temperaturkoëffizient bestimmt (letzte Spalte).

Tabelle 4.

Natron und Kieselsäure in verschiedenen Äquivalentverhältnissen p.

Erste Reihe				Zweite Reihe				
$p\left(\frac{Si}{Na_2}\right)$	$m\,(Na)$	$k'.10^{10}$	$k.10^{10}$	p	$m\,(Na)$	$k'.10^{10}$	$k.10^{10}$	$\frac{1}{k_{18}}\left(\frac{dk}{dt}\right)_{22}$
0	0·00955	1820	1900	3·41	0·01000	614	614	0·0263
0·209	956	1685	1758	3·02	0·00994	627	630	
0·419	958	1550	1613	2·53	988	628	635	0·0265
0·623	961	1420	1474	2·04	981	629	680	0·0274
0·829	964	1290	1334	1·54	975	868	889	0·0243
1·035	966	1156	1193	1·00	968	1183	1220	0·0218
1·237	969	1031	1061	0·497	961	1503	1559	0·0204
1·44	972	930	956	0	955	1826	1906	0·0197
2·05	980	667	679	1·84	976	725	742	0·0266[1])
2·53	987	634	642	1·94	980	694	708	0·0268
				2·18	982	654	665	0·0267

Die letzten drei Mischungen in der Nähe der Zusammensetzung Na_2O, 2 SiO_2 wurden direkt hergestellt. Die letztaufgeführte fand sich 8 Wochen später merklich ungeändert.

[1]) Zuwachs auf 1° gleich 0·00029 gefunden.

Man sieht vom reinen Ätznatron an durch allmählichen Zusatz von SiO_2 das Leitvermögen zuerst gleichförmig sinken (ohne Andeutung irgend einer Diskontinuität bei dem Punkte $p = 1$, d. i. bei der Verbindung Na_2SiO_3), bis die Verbindung Na_2O, $2\,SiO_2$ erreicht ist, welche nahe den dritten Teil des Leitvermögens des Ätznatrons besitzt. Innerhalb der Grenzen $p = 0$ und $p = 2$ ist also das Leitvermögen einer Mischung nahe das arithmetische Mittel aus den Leitvermögen der gemischten Teile. Nahe mitten zwischen Ätznatron und Doppelsilikat liegt dasjenige des einfachen Silikates. Vermehrung der Kieselsäure über $p = 2$ führt kaum noch eine Änderung herbei.

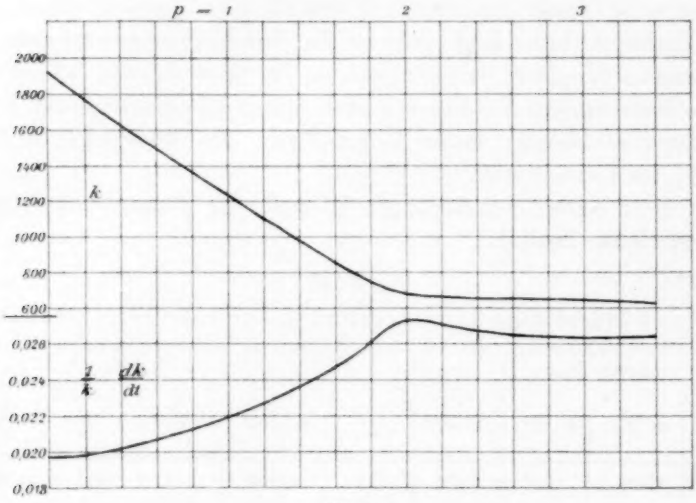


Fig. 2.

Dass die Linie für die Abscisse $p = 2$ keinen scharfen Knick hat, könnte möglicherweise nur durch die unvermeidlichen Unreinheiten des — übrigens „sehr reinen“ — Wassers bedingt sein. Ähnliches hatte ich auch bei den ersten derartigen Mischungsversuchen zwischen Basis und Säure gefunden[1]).

Auch der Temperaturkoëffizient, welcher von $p = 0$ bis $p = 2$ bedeutend ansteigt, zeigt von hier an aufwärts nur noch eine kleine Änderung in Gestalt einer Abnahme.

Es wird kaum gewagt erscheinen, wenn man diese Ergebnisse dahin erklärt, dass die Kieselsäure nur bis zu der Zusammensetzung Na_2O, $2\,SiO_2$ eine chemische Verbindung mit dem Natrium eingeht und dass

[1]) Wied. Ann. **26**, 225. 1885.

die weitere Kieselsäure unwirksam (nicht elektrolytisch; kolloïd?) gelöst ist[1]). Es ist hier vielleicht daran zu erinnern, dass nach Lielegg aus schwach geglühtem Natronwasserglase sich die obige Verbindung in Wasser löst, während der Mehrbetrag von SiO_2 zurückbleibt[2]).

Die Versuche bei anderen Konzentrationen zu wiederholen ist natürlich nicht überflüssig. Weiter abwärts freilich werden Verunreinigungen leicht stören. Aus starken Lösungen andrerseits wird man schwer Schlüsse ziehen können, indem grössere Mengen gelöster Kieselsäure durch ihre blosse Anwesenheit einen Einfluss auf die Beweglichkeit der Ionen äussern können.

5. Zeitliche Nachwirkungen bei der Mischung von Silikaten miteinander oder mit Alkali.

Bei Gelegenheit der vorigen Versuche machte ich die interessante Wahrnehmung, dass eine durch Mischung verschiedener Lösungen hergestellte neue Lösung bei unseren Körpern im allgemeinen nicht sofort eine stabile Beschaffenheit hat, so wie sonst bei Elektrolyten der Fall zu sein pflegt, sondern dass eine unter Umständen sehr beträchtliche Zeit zur Bildung des neuen Gleichgewichtszustandes gefordert wird[3]).

Man findet dann das Leitvermögen der neuen Mischung anfänglich grösser als schliesslich. Die Grösse und der Verlauf der Nachwirkung hängen von verschiedenen Umständen ab. Mischte man im vorigen z. B. aus dem Wasserglase von $p = 3{\cdot}4\,SiO_2$ und einer Lösung von $p = 1{\cdot}4$ eine solche von $p = 2$, so dauerte es etwa 4 Stunden, bis die Leitfähigkeit stationär wurde, und bis dahin nahm dieselbe von dem Werte, den sie nach 2 Min. hatte, um 10 % ab. $p = 3{\cdot}4$ mit 2 zu 2·5 gemischt, sowie 3·4 mit 0 zu 3 gemischt, gab wenig Nachwirkung; Mischung von 3 mit 0 zu 2·5 aber hatte eine hartnäckige Nachwirkung von 8 % und über 5 Stunden Dauer zur Folge, nämlich es war

	nach 2	8	24	72	240	1000 Min.
$k.10^{10} =$	689	681	668	653	639	635

[1]) Wenn man annähme, dass in Lösung überhaupt wesentlich nur das Doppelsilikat $Na_2Si_2O_5$, ausserdem aber Ätznatron oder die (unwirksame) Kieselsäure bestände, so würde der ganze Gang (Fig. 2) sich erklären. $^1/_2 Si_2O_5$ müsste dann eine Beweglichkeit ungefähr = 30 haben. — Aber das ist doch wohl eine nicht ausreichend begründete Hypothese.

[2]) Gmelin-Kraut, II, 1, 788. 1886.

[3]) Nach ähnlichen Erscheinungen habe ich bei anderen Körpern öfter vergeblich gesucht, z. B. bei Alkalien incl. Ammoniak mit Essigsäure oder Borsäure. Kohlensäure wäre wohl noch in Betracht zu ziehen.

dagegen gab $p = 2{\cdot}5$ mit 0 zu 2 gemischt nur etwa 3 %, und wenn die Bestandteile, aus denen gemischt wurde $p < 2$ hatten, also innerhalb des Gebietes lagen, in welchem das Leitvermögen einer Mischung das Mittel aus den Komponenten ist (S. 782), so stellte sich der Gleichgewichtszustand des Gemisches ohne Zeitverlust her.

Ich lasse diesen nur beiläufig gewonnenen Resultaten einige genauere Bestimmungen der Nachwirkung bei der Mischung von Ätznatron mit Natrium-Polysilikat ($p = 3{\cdot}4$) folgen, will aber noch eine Bemerkung vorausschicken.

Es zeigte sich nicht gleichgültig, ob zuerst die Natronlauge oder zuerst die (konzentrierte) Lösung des Polysilikats ins Wasser gebracht wurde, und im letzteren Falle war die Nachwirkung, je länger man nach der Verdünnung der Wasserglaslösung bis zum Einbringen der Natronlauge wartete, d. h. je älter die verdünnte Lösung des Wasserglases war, um so hartnäckiger und im allgemeinen auch um so grösser.

Die ersten beiden Beobachtungssätze (Tab. 5) beziehen sich auf die Vermischung der Lösungen von § 4, nämlich einer Ätznatronlösung $m = 0{\cdot}0095$ mit einer Polysilikatlösung von 0·01 *Na* und dem relativen Gehalt $p = 3{\cdot}4\,(SiO_2)\,\frac{1}{2}$. Die entstehenden Mischungen hatten $p = 1{\cdot}84$ bez. 1·94. Die Verdünnung der Polysilikatlösung aus dem konzentrierten Zustande war vor 3 bez. 4 Tagen geschehen.

Tabelle 5.

t (Min.)	$10^9\,\varkappa$		t (Min.)	$10^9\,\varkappa$	
	$p = 1{\cdot}84$	$p = 1{\cdot}94$		$p = 1{\cdot}84$	$p = 1{\cdot}94$
0	(24·6)	(22·1)	100	6·9	8·4
0·5	24·5		120	4·9	6·2
1	24·2	21·9	140	—	4·9
5	22·9	21·2	160	2·5	3·7
10	21·8	20·3	180	1·8	2·9
20	20·0	18·7	200	1·3	2·3
40	16·4	15·9	250	0·9	1·2
60	12·9	13·3	300	0·7	0·9
80	9·7	10·7	500	0·3	

Die Mischung geschah möglichst rasch und in einem Widerstandsgefäss, welches alsbald mit seinem eingeschliffenen Thermometer fest verschlossen, und worin die Flüssigkeiten sofort stark geschüttelt wurden.

Die Zeit t wird von dem Augenblick an gerechnet, in welchem man vollkommen mechanische Vermischung eingetreten glaubte; eine Unsicherheit von ± 5 Sek. mag hier vorliegen.

Die 1 Tag nach der Mischung erreichten Leitvermögen betrugen $k.10^9 = 72{\cdot}5$ bez. 69.

Mitgeteilt wird der zur Zeit t bestehende Überschuss $\varkappa$ des Leitvermögens über diese Beträge; alle Grössen gelten für 18°.

Im folgenden wird eine etwa 7mal stärkere Mischung hergestellt, nämlich jedesmal aus 92 cc (kohlensäurefreiem) Wasser, 1 cc der konzentrierten Wasserglaslösung (S. 776) von 3·69 g-Äquiv. $(Na_2O,\ 3{\cdot}4\,SiO_2)_{1/2}$ im Liter und 3 cc Natronlauge 0·95. Das Produkt stellt beinahe ein Doppelsilikat dar, d. h. nach § 4 die Mischung, welche wahrscheinlich die grösste Kieselsäuremenge enthält, die sich mit dem Natrium in Lösung noch chemisch verbindet. Genauer enthielt die Mischung

0·068 g-Äquivalente $(Na_2O,\ 1{\cdot}92\,SiO_2)_{1/2}$ im Liter.

Tabelle 6.

t (Min.)	$10^9.\varkappa$.						
	$T = 0$ Min.	$1^1/_4$ Min.	27	60	283	500	1100 Min.
0·33			58			107	
0·5	89 + 0·8	45·6 − 1·1	50	52	82	102	131
1	47·8 − 1·8	24·3 + 0·2	32	37	67	91	121
1·5	22·3 + 1·3	12·7 + 0·7	21·0	26·8	59	84	114
2	10·8 + 1·3	7·2 + 0·2	15·8	21·6	54	80	110
2·5	5·5 + 0·7	4·3 − 0·2	12·3	19·5	52	77·5	108
3	2·7 + 0·5	2·4 − 0·2	9·6	16·3	49	75·5	106
4	1·2 − 0·4	1·1 − 0·4	6·2	13·1	46	72·5	103
5	0·7 − 0·5	0·3 − 0·1	4·8	11·2	44	70·5	101
7			3·0	8·3	40	66·5	97
10			1·3	5·5	34	61·0	91·5
15			0·7	3·2	27	52	83
20				1·8	21	44	75·5
30				0·8	12	30	59·5
40					7	19·5	45
50					4	12	32·5
70					1·5	4	16
100						1·5	6
150							2

Über die Bedeutung der kleiner gedruckten Zahlen s. S. 789.

(Die 96 cc Lösung enthielten also etwa 380 mg Kieselsäure. Wäre von dieser Menge ein in Betracht kommender Bruchteil ausgeschieden

gewesen, so würde eine augenfällige Trübung, bez. sehr merkliche Gelatinierung entstanden sein. Hierauf wurde immer geachtet, aber nichts davon bemerkt.)

Die Endwerte der Leitvermögen sind immer nahe dieselben, nämlich nahe $= 415 \cdot 10^{-9}$. Ich gebe wieder den zur Zeit t bestehenden Überschuss $\varkappa$ über den Endwert (Tab. 6, vorige Seite); alles wieder für 18°. Der Temperaturkoëffizient betrug 0·0245.

Die Überschriften geben das Alter T der zur Mischung verwendeten Polysilikat-Lösung, d. h. die Zeit, welche seit deren Verdünnen verflossen war. Die erste Reihe mit der Überschrift $T = 0$ bezieht sich auf den Fall, dass zu der vorher verdünnten Natronlösung das Kubikzentimeter Wasserglaslösung in konzentriertem Zustande gebracht wurde.

Die Nachwirkung ist teilweise sehr gross, denn der anfängliche relative Überschuss $\varkappa$ der Leitfähigkeit über deren Endbetrag beläuft sich in Tab. 5 und in der letzten Reihe von Tab. 6 auf 24·6/72·5, 22·1/68·9 und etwa 145/415 d. i. übereinstimmend auf etwa ein Drittel des schliesslichen Leitvermögens.

Über eine abermals viel konzentriertere Mischung — nämlich aus gleichen Volumina Natron und unserem Wasserglase ($p = 3{\cdot}4$) von gleichem Natrongehalt (0.79), die das Produkt 0·79 $(Na_2O, 3{\cdot}4 SiO_2)_{1/2}$ mit dem schliesslichen Leitvermögen 3240.10^{-9} gab — will ich nur berichten, dass dieselbe eine Nachwirkung von anfänglich etwa 10 % beobachten liess, welche rasch verlief und sich recht gut durch den Ausdruck darstellen liess

$$\varkappa = 494 \cdot e^{-0.69t}.$$

Bei dieser stärkeren Lösung fehlte also das flache Mittelstück der Kurve, obwohl die Wasserglaslösung schon alt war.

Einige Versuche mit Kalilauge und Kaliwasserglas gaben Nachwirkungen von ähnlichem Charakter bis 16 %.

Um den Erscheinungen eine Theorie anzuschliessen, müsste man von gelöster Kieselsäure mehr wissen, als bis jetzt der Fall ist. Da keine Nachwirkung da war, wenn von den zu mischenden Flüssigkeiten jede weniger als $2 SiO_2$ auf $1 Na_2O$ enthielt, da wir ferner (S. 782) geschlossen hatten, dass nicht mehr als 2 Moleküle SiO_2 mit Na_2O eine chemische Verbindung in Lösung eingehen, so käme die Nachwirkung, d. h. die Trägheit des sich vollziehenden chemischen Prozesses also auf Rechnung der überschüssig gelösten, „unabhängigen“ Kieselsäure. Ganz unabhängig von dem Natrium kann auch letztere freilich

nicht sein, denn sie ist nur durch die Anwesenheit des Natriums gelöst worden; reines Wasser löst ja nur wenig Kieselsäure. Der Vorgang der Auflösung überschüssiger SiO_2 wird wohl so aufzufassen sein, dass aus dem Natriumsilikat Kieselsäure abgespalten und durch solche aus der festen Substanz ersetzt wird, dass der abgespaltene Teil aber nicht ausfällt, sondern in Lösung bleibt, gerade so wie bei der Verdrängung von Kieselsäure aus Natriumsilikat durch Chlor der verdrängte Teil gelöst bleiben kann.

Solche gelöste Kieselsäure gehört zu den „Kolloiden", d. h. sie hat eine geringe elektrische Leitfähigkeit, sie diffundiert langsam und bewirkt eine kleinere Erniedrigung des Gefrierpunktes und der Dampfspannung, als der Formel SiO_2 entsprechen würde. Man erklärt dies durch die Annahme, dass Haufenmoleküle in der Lösung vorhanden sind. Hierbei würden also Affinitäten zwischen den Einzelmolekülen gebunden sein. Es erscheint sogar fraglich, ob man in einem solchen Falle sich im Gesamtmolekül noch Einzelmoleküle vorstellen darf, ob nicht das erstere eine Art von Verfilzung darstellt, welche bei dem Zusammentritt mehrerer mehrwertiger chemischer Elemente (die in den Kolloiden immer vorhanden zu sein scheinen) ja der Vorstellung von chemischer Bindung durchaus nicht widerstreitet. Wären z. B. fünf Moleküle SiO_2 zu einem Molekular-Komplex vereinigt, so kann jedes Atom Si mit jedem anderen durch ein Atom Sauerstoff verbunden sein, welches an beide geheftet ist[1]). Durch solche Verfilzung kann ein sehr fester Zusammenhalt des Molekularkomplexes bewirkt werden, so dass der Austausch zwischen den Molekülgruppen oder auch gegen andere verbindungsfähige Moleküle, wie Natron oder ein niederes Silikat nur langsam stattfände. Letzteres ist ja das Wesentliche der Vorstellung, welche man sich nach Clausius-Arrhenius-Ostwald von einem Nichtelektrolyt im Gegensatz zum Elektrolyt bildet.

Die durch diesen Zustand bedingte Langsamkeit der chemischen Reaktion würde die oben beobachtete Nachwirkung sein. Im Wesen wäre die letztere also ganz ähnlich den langsam verlaufenden Vorgängen, welche von Berthelot, Harcourt und Esson, van't Hoff, Ostwald, Warder, Wilhelmy als Reduktion übermangansaurer Salze, Oxydation von Eisenoxydulsalzen, Katalyse von Estern, Zersetzung von

[1]) Der von Linebarger (Sill. J. (3) **43**, 218. 1892) aus osmotischen Versuchen geschlossene Molekularwert für Wolframsäure $= 7\,WO_3$ oder $7\,H_2WO_4$ würde für das sechswertige W ebenso aufgefasst werden können.

Acetamid durch Säuren, Verseifung, Inversion des Rohrzuckers in Lösungen studiert worden sind[1]).

Selbst wenn man jene Vorstellung für die Kieselsäure als eine fest begründete ausgeben könnte, würde man doch nicht imstande sein, aus ihr heraus über den Vorgang der Nachwirkung Quantitatives vorauszusagen. Denn man wird kaum annehmen dürfen, dass solche Haufen-Moleküle alle kongruent, also von gleicher Stabilität seien. Wenn nun solche Komplexe von mehr oder weniger grosser Haltbarkeit über grössere Zeiträume, also von individueller Beständigkeit, vorhanden sind, so werden bei dem Zutritt eines auf dieselben wirkenden Körpers (Natron) im Anfang die weniger haltbaren verbraucht; und die Beschaffenheit des Restes, der sich vielleicht erst nach und nach in den reaktionsfähigeren Zustand umbildet, wird eine andere sein. Die Bildung der neuen Verbindung braucht also äusserlich nicht dem Gesetz der Massenwirkung zu folgen. Diese Folgerung stellt vielleicht einen tiefer greifenden Unterschied des Kolloides gegen das Krystalloid dar.

Also man hätte nicht das Recht, eine einfache Form unseres Vorganges zu erwarten.

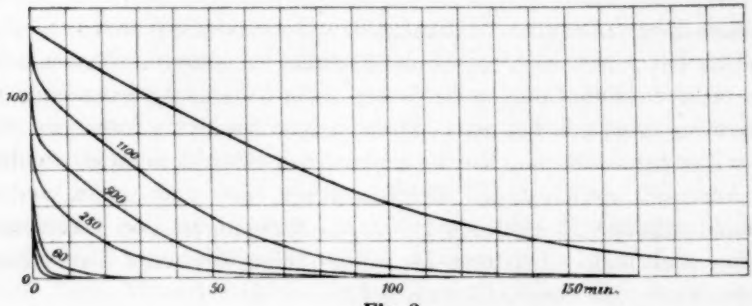


Fig. 3.

Eine solche zeigt sich nun auch nicht, wenn man den Verlauf der verschiedenen Reihen ansieht. Fig. 3 enthält zu diesem Zweck die erste Reihe von Tab. 5, ferner Tab. 6 ganz, ausser $T = 0$. Die Ordinaten der ersteren sind, um denselben relativen Wert darzustellen, im Verhältnis 415/77·5 vergrössert worden.

Alle Kurven aus Tab. 6 haben anfangs rasch und verzögert abfallende Stücke; alle endigen in langsam verzögerte. Zwischen beide aber schiebt sich, wenn das Polysilikat schon längere Zeit verdünnt gestanden hatte, ein gestreckterer, für $T = 1100$ ein weithin fast gerad-

[1]) Vergl. hierüber Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie (1. Aufl.) II, 615ff.

liniger Teil. Die gekrümmten Anfangsstücke werden mit wachsendem T immer kleiner und würden bei einer mehrere Tage alten Lösung vielleicht verschwinden. Wahrscheinlich gemacht wird das auch durch die oberste Kurve, die sich auf eine alte, allerdings 3·9 mal schwächere Lösung bezieht. Hier und auch bei dem anderen Beispiel in Tab. 5, ist der anfängliche Verlauf ungefähr geradlinig.

Durch eine einfache, und zwar die nächstliegende, dem Gesetz der Massenwirkung entsprechende[1]) Formel der Exponentialfunktion lassen sich nur die beiden ersten Kurven $T=0$ und $T=1^1/_4$ von Tab. 6 ausdrücken. Diese beiden stimmen also mit der Annahme, dass der Abstand des Zustandes der Lösung von dem Gleichgewichtszustand mit einer Geschwindigkeit verschwindet, welche in jedem Augenblick diesem Abstande selbst proportional ist, wobei man voraussetzt, dass die Änderung des Zustandes durch diejenige des Leitvermögens gemessen wird. Die letztere Annahme hat einige Wahrscheinlichkeit durch den geradlinigen Verlauf der Mischungs-Kurve Fig. 2.

Die beiden Reihen sind, wie noch bemerkt werden möge, je Mittel aus zwei Beobachtungen, die innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmten.

Sie lassen sich ausdrücken:

$$T=0 \text{ durch } x=175\cdot e^{-1.33\,t} \quad \text{oder} \quad -\frac{dx}{dt}=1{\cdot}33\,x;$$

$$T=1^1/_4 \text{ durch } x=81\cdot e^{-1.20\,t} \quad \text{oder} \quad -\frac{dx}{dt}=1{\cdot}20\,x.$$

Der Grad der Übereinstimmung wird durch die in Tab. 6 zugefügten Differenzen ber. — beob. gegeben.

Es befremdet etwas, dass die erste Reihe mit der Wasserglaslösung vom „Alter Null“ grössere, freilich rascher verschwindende Anfangsbeträge der Nachwirkung aufweist, als die zweite, während doch nachher das Alter der Lösung den Anfangsbetrag wachsen lässt. Es ist also ein Minimum desselben vorhanden, dessen Lage ich leider nicht festgestellt habe. Liegt dasselbe bei einer sehr jungen Lösung, so wäre zu überlegen, ob nicht noch ein ganz anderer Einfluss als die chemische Konstitution der Lösung hereingreift. Die Diffusion von SiO_2 d. h. die Geschwindigkeit ihrer Vermischung mit Wasser ist jedenfalls sehr gering. Die Diffusion aber muss offenbar dem Schütteln zu Hilfe kommen, um

[1]) In der Voraussetzung, dass nur der eine Bestandteil von kleiner Reaktionsfähigkeit ist.

eine bis auf die kleinsten Teilchen von molekularer Grösse wirklich homogene Lösung zu bewirken. Vielleicht gebrauchen Kolloide hierzu eine nach Minuten rechnende Zeit. (Bei dem Schütteln gewöhnlicher Lösungen von Säure und Basis fand ich nach $^1/_2$ Min. ein Leitvermögen, welches sich nicht weiter merklich änderte, also vollständige molekulare Mischung in dieser Zeit eingetreten.)

6. Die zeitliche Änderung verdünnter Lösungen des Natrium-Polysilikates.

Schliesslich ist noch die Erscheinung besonders zu besprechen, dass die Widerstandsfähigkeit der gelösten Kieselsäure gegen die Einwirkung des Natriums um so grösser wird, je längere Zeit T seit dem Verdünnen des Wasserglases verstrichen war. Diese Thatsache hat etwas sonderbares und machte mich zuerst bedenklich, ob die „Nachwirkung" nicht Folge einer allmählichen Ausscheidung von Kieselsäure durch die Verdünnung sei, was jene auf ein anderes Gebiet verweisen würde. Aber die Menge Kieselsäure, die sich ausscheiden müsste, um 30 % Änderung des Leitvermögens zu bewirken, ist doch so beträchtlich, dass sie dem Auge hätte auffallen müssen[1]), was nicht der Fall war: die verdünnten Wasserglaslösungen blieben immer klar und leichtflüssig, und ich halte das obige Bedenken für ausgeschlossen.

Man muss also annehmen, dass durch die Verdünnung des konzentrierten Wasserglases eine langsame Änderung, eine Umlagerung eintritt, welche stundenlang fortschreitet. Denkbar ist ein solcher Prozess natürlich, sobald man die Hypothese dauerhafter Molekülkomplexe annimmt. Aber etwas bestimmteres über denselben zu vermuten bin ich nicht imstande. Unter anderem wäre die Frage zu beantworten, warum dieser Prozess die Reaktionsfähigkeit der Teile vermindert, während man sonst gewohnt ist, dieselbe durch die Gegenwart grösserer Wassermengen (relativ) verstärkt zu sehen. Freilich sind die Körper, auf welche sich der letztere Satz bezieht, im Gegensatz zu der Kieselsäure Elektrolyte.

Es wäre zu wünschen, dass man noch ein anderes Reagens auf die Veränderlichkeit einer frisch verdünnten Polysilikat-Lösung fände. Möglicherweise gehören die Zufälligkeiten, denen solche Lösungen bezüglich der in ihnen entstehenden Ausscheidungen unterworfen zu sein

[1]) Eine Lösung $m = 0{\cdot}8$ des Wasserglases erstarrte durch Zusatz von Normal-Salzsäure zu einer so festen Gallerte, dass die letztere elastisch tönte.

scheinen, hierher. An dem Leitvermögen selbst ist eine wesentliche Veränderung, wenn unsere Anschauungen richtig sind, nicht zu erwarten. Denn danach wird die Nachwirkung durch die über das Verhältnis $2\,SiO_2 : 1\,Na_2O$ überschiessende Menge Kieselsäure bewirkt. Gerade diese Menge aber beeinflusst nach § 4 das Leitvermögen überhaupt nur wenig, also wird auch eine Umlagerung innerhalb derselben entsprechend wenig wirken können.

Einige Versuche ergaben dies denn auch. Immerhin war eine kleine Änderung von etwa 1 % unverkennbar, um welche das Leitvermögen in den ersten Minuten nach geschehener Verdünnung anstieg.

Strassburg, Oktober 1893.

Referate.

102. Über den Einfluss der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumkarbonats. Teil I von H. Vater (Zeitschr. f. Kryst. **21**, 433—490. 1893). Der Verf. fasst die Ergebnisse seiner ausgedehnten und sorgfältigen Studien folgendermassen zusammen:

1. Die in demselben Lösungsmittel zugleich gelösten Substanzen mögen mit „Lösungsgenossen" bezeichnet werden.

2. Das Grundrhomboëder stellt die von Lösungsgenossen unbeeinflusste Form des aus kohlensaurer wässeriger Lösung von Calciumkarbonat bei niederer Temperatur krystallisierenden Kalkspates dar. Das Auftreten anderweiter Formen unter im übrigen gleichen physikalischen Bildungsverhältnissen wird durch Lösungsgenossen bedingt.

3. Unter dem Einflusse verschiedener Entstehungsbedingungen entwickeln sich im allgemeinen verschiedene Krystallisationen. Mitunter führen jedoch verschiedene Entstehungsbedingungen zu gleichen Krystallisationen. Hieraus folgt als Umkehrung: Eine Krystallisation von bestimmtem Habitus vermag sich unter dem Einflusse mehrerer voneinander verschiedener Entstehungsbedingungen zu bilden.

4. Die einzelnen Lösungsgenossen üben je nach der Menge, in welcher sie zugegen sind, einen verschiedenen Einfluss auf die Krystallisation aus. Dieser Einfluss kann sowohl in einer Änderung der Krystallform mit gleichbleibendem oder geändertem Habitus als auch nur in einer Änderung des Habitus bestehen.

5. Das Hinzukommen eines ferneren Lösungsgenossen vermag in besonderen Fällen eine ohne denselben auftretende Form an den nunmehr entstehenden Krystallen völlig auszuschliessen.

6. Bei der Krystallisation durch Diffusion wird das Calciumkarbonat unter Umständen auch in Gegenwart eines Sulfates oder eines Baryumsalzes ausschliesslich als Kalkspat ausgeschieden. Dieses Ergebnis stimmt mit manchem Kalkspatvorkommen in der Natur überein.

7. Die Geschwindigkeit des Wachstums der Krystalle übt unter Umständen ebenfalls einen Einfluss auf die (nicht verzerrte) Krystallform aus.

8. Durch Diffusion entsprechender Lösungen lassen sich Kalkspatkrystalle herstellen, welche bei den vorliegenden Versuchen bis 18·77 % Baryumkarbonat, entsprechend 0·1173 Äquivalent dieses Karbonates auf 1 Äquivalent Calciumkarbonat enthalten. Das spezifische Volumen dieser isomorphen Gemische ist eine additive Eigenschaft derselben nach der Gleichung

$$v = 0{\cdot}3687 + 0{\cdot}00122\,p,$$

worin v das spezifische Volumen und p den Baryumkarbonatgehalt des Gemisches in Gewichtsprozenten bedeutet, während 0·3687 das spezifische Volumen des reinen Kalkspates darstellt.

9. Ausser der Kalkspat- und der Aragonitmodifikation giebt es noch eine dritte krystallinische Modifikation des Calciumkarbonates. Dieselbe wurde in der

Form von sphärischen Aggregaten monosymmetrischer oder asymmetrischer Individuen erhalten und besitzt das spezifische Gewicht 2·54. Auch diese Modifikation vermag Baryumkarbonat isomorph in sich aufzunehmen. *W. O.*

---

103. Die Trägheit des Ätzkalks von V. H. Veley (Journ. Chem. Soc. 1893, 821—833). Völlig trockener Ätzkalk absorbiert Gase, wie Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd nicht bei gewöhnlicher Temperatur. Eine eingehende Untersuchung zeigte dem Verf., dass auch unvollkommen gelöschter Kalk Kohlendioxyd nicht aufnimmt; erst überschüssige Feuchtigkeit bedingt die Aufnahme, ebenso eine Temperatur über 350°. Ganz ähnlich verhält sich Schwefeldioxyd. Salpetrige Dämpfe werden von gewöhnlichem Ätzkalk gleichfalls nicht aufgenommen. *W. O.*

---

104. Die obere Grenze der Wellenlängen, welche in der Wärmestrahlung fester Körper vorkommen können; Folgerungen aus dem zweiten Hauptsatze der Wärmetheorie von W. Wien (Wied. Ann. **49**, 633—641. 1893). Es wird zuerst darauf hingewiesen, dass in einem Raum von gegebener Temperatur der Wände eine ganz bestimmte Energiemenge als strahlende Energie vorhanden sein muss, welche gleich der ist, welche absolut schwarze Wände ausstrahlen. Denn ersetzt man die Wände teilweise durch absolut spiegelnde oder beliebige, so kann keine andere Verteilung als vorher eintreten, da sonst der zweite Hauptsatz verletzt würde. Ist der Raum mit durchsichtiger Substanz gefüllt, so ist die Energiemenge proportional dem Quadrat des Brechungskoëffizienten grösser.

Durch Betrachtung von Kreisprozessen mit Hilfe eines aus einem Drahtnetz bestehenden Stempels (nach Analogie der halbdurchlässigen Wand von van't Hoff) erlangt der Verf. das Resultat, dass solche Strahlen, welche von Drahtnetzen vollständig zurückgeworfen werden, in der Wärmestrahlung nur eine unendlich kleine Intensität haben können.

Der Verf. knüpft seine Betrachtung an die elektromagnetische Lichthypothese. Der Ref. kann nicht umhin, seine Meinung auszudrücken, dass durch den Verzicht auf diese Hypothese die Betrachtungen des Verf. an Einfachheit und Sicherheit gewinnen müssten. *W. O.*

---

105. Über die Eigenschaften der Lösungen, welche Amine mit Säuren bilden von D. Konowalow (Wied. Ann. **49**, 733—760. 1893). Der Verf. hat die flüssigen Stoffe, die man beim Vermischen von Anilin und ähnlichen Basen mit Fettsäuren erhält, und die er als Übergänge von chemischen Verbindungen zu Lösungen ansieht (während sie doch meist Lösungen der entstandenen Salze in den überschüssigen Bestandteilen sind), in Bezug auf ihre Eigenschaften: elektrische Leitfähigkeit, Gefrierpunkte, Reaktionswärmen, spezifische Wärmen, untersucht. Die Ergebnisse sind ziemlich verwickelt, und werden vom Verf. als Argumente gegen die Dissociationstheorie verwertet. Insbesondere findet er, dass beim Zusatz geringer Mengen Anilin zu Essigsäure zuerst fast gar keine Leitfähigkeit auftritt, sodann die Kurve konkav statt (wie sie nach der Dissociationstheorie sollte) konvex verläuft. Er gelangt nach bekannten Mustern zu dem allgemeinen Schluss, dass nicht Dissociation, sondern im Gegenteil chemische Verbindung die wesentliche Vorbedingung für die elektrische Leitfähigkeit sei. *W. O.*

---

106. Darstellung gekrümmter Lichtstrahlen und Verwertung derselben zur Untersuchung der Diffusion und Wärmeleitung von O. Wiener (Wied. Ann. **49**, 105—149. 1893). Es ist in neuerer Zeit wiederholt betont worden, dass ein Lichtstrahl, welcher in ein Mittel von veränderlicher Dichte so eintritt, dass in seiner Richtung die Dichte konstant ist (z. B. in einem Cylinder, dessen Dichte vom Umfang zur Axe hin regelmässig zu- oder abnimmt, parallel der Axe), nicht, wie man vermuten könnte, seine Richtung beibehält, sondern sich nach der Seite grösserer optischer Dichte krümmt. Der Verf. beweist zunächst folgenden Satz, den er als nicht neu, aber wenig bekannt bezeichnet.

Der Krümmungsradius eines Lichtstrahls in stetig veränderlichem Mittel ist in einem beliebigen Punkte gleich dem daselbst bestehenden Verhältnis des Brechungskoëffizienten zu dessen Gefälle, genommen in der Richtung des durch ihn gehenden Krümmungsradius.

Er geht dann auf die Litteratur ein, wobei insbesondere einige neuere Abhandlungen von A. Schmidt in den Vordergrund treten, und weist zunächst die Thatsache der Ablenkung der Strahlen in einer Diffusionsschicht nach. Sodann geht er zu der Anwendung der Erscheinung auf die Messung der Diffusion und Wärmeleitung über; die Ergebnisse seiner Arbeit fasst er folgendermassen zusammen:

„Projiziert man einen unter 45° gegen die Horizontale geneigten lichtgebenden Spalt mit Linse von kurzer Brennweite durch ein in grösserer Entfernung aufgestelltes Diffusionsgefäss mit planparallelen Wänden auf einen Schirm, so erscheint das Spaltbild zu einer Kurve verzerrt, der Diffusionskurve. Die vertikalen Abstände ihrer Punkte von dem unabgelenkten Spaltbild sind dem Konzentrationsgefälle in den zugehörigen Punkten des Diffusionsgefässes proportional, bis auf eine kleine Korrektion. Die Diffusionskurve bildet so den ganzen Diffusionsverlauf im Diffusionsgefäss ab.

Die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Kurve verändert, lässt die Konstante der Diffusion berechnen.

Insbesondere empfiehlt sich als einfache und grösserer Genauigkeit fähige Methode die Bestimmung der Diffusionskonstanten aus zwei Maximalabweichungen der Diffusionskurve vom unabgelenkten Spaltbild für zwei Zeiten von zu messendem Zeitunterschied; aus den Brechungskoëffizienten der unvermischten Diffusionsflüssigkeiten und einigen Längengrössen. Hängt die Diffusionsgeschwindigkeit in hohem Masse von der Konzentration ab, so sind als Diffusionsflüssigkeiten solche mit geringem Konzentrationsunterschied zu wählen.

Die Diffusionskurve breitet sich nach der Seite rascher aus, nach welcher hin die raschere Diffusion erfolgt, während gleichzeitig ihr Punkt maximaler Ablenkung sich in der Richtung der kleineren Diffusionsgeschwindigkeiten verschiebt.

So bildet sich der ganze Diffusionsvorgang in der allmählichen Veränderung der Diffusionskurven auf dem Schirm naturgetreu ab.“

Der Verf. hat sich zunächst nur mit der Entwickelung der prinzipiellen Seite des Verfahrens beschäftigt und teilt mit, dass Versuche zur experimentellen Durchbildung derselben bereits im Gange seien. Er spricht die Hoffnung aus, dass es für die Zwecke der physikalischen Chemie ein brauchbares Werkzeug sein werde. Der Referent steht nicht an, seine Überzeugung dahin auszusprechen, dass diese schöne und interessante Arbeit den Ausgangspunkt einer grossen Reihe weiterer Forschungen bilden wird. *W. O.*

107. Rede zu Kopps Gedächtnis. Das Lebenswerk von Hermann Kopp von T. E. Thorpe (Journ. Chem. Soc. 1893, 775—815). Die Rede enthält eine mit warmer Neigung geschriebene Biographie des dahingeschiedenen Forschers nebst einer Analyse seiner Arbeiten mit Bezugnahme auf die weitere Entwicklung der ihnen zu Grunde liegenden Ideen. Es ist dabei zu erinnern, dass ein entsprechendes geistiges Denkmal in deutscher Sprache noch aussteht. *W. O.*

---

108. Noch einige Bemerkungen zu Engelmanns Schrift über den Ursprung der Muskelkraft von A. Fick. — **Über einige gegen meine Ansicht vom Ursprung der Muskelkraft erhobenen Bedenken** von Th. W. Engelmann (Archiv f. d. ges. Physiol. **54**, 313—318 und 637—640. 1893). Fortsetzung der Diskussion der beiden Verfasser über den früher erwähnten (**11**, 284 u. ff.) Gegenstand. *W. O.*

---

109. Studien über die Bildung des Ozons aus Sauerstoff von W. A. Shenstone und M. Priest (Journ. Chem. Soc. 1893, 938—961). Die allgemeinen Ergebnisse gestalten sich nach den Verf. wie folgt:

Wenn die Entfernung der Entlader nicht zu kurz ist, so ist das Maximum des zu erhaltenden Ozons bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur unabhängig von der Potentialdifferenz, wenigstens zwischen 33 und 69 elektrostatischen Einheiten. Bei sehr kurzer Entfernung ist das Maximum umgekehrt proportional dem Potentialunterschied. Das Maximum wird mit grösseren Potentialunterschieden schneller erreicht, sehr schnelle Entladungen vermindern das Maximum.

Zum Schluss werden einige praktische Winke zur Erlangung der besten Wirkungen gegeben. *W. O.*

---

110. Bemerkung über die Absorptionsspektra der Lösungen einiger Chromoxalate der blauen Reihe von Magnanini und Bentivoglio (Rendic. Acc. Lincei (5) **2**, 17—23. 1893). Indem sich die Verff. auf den Nachweis des einen von ihnen, dass die Dissociation nichts mit der Farbe der Salzlösungen zu thun habe (**12**, 56), beziehen (der inzwischen (**12**, 314) von J. Wagner als völlig irrtümlich erwiesen ist), bringen sie ein anderes Beispiel bei, welches die gleiche These beweisen soll. Sie untersuchen die Absorptionsspektra der Chromoxalate von Kalium, Natrium und Ammoniak, und finden es in Lösungen von $v = 2$, wo die Dissociation etwa 50% beträgt, völlig gleich, nämlich die Absorptionskoëffizienten

Wellenlänge:	678—669,	670—660,	662—652,	654—644
Kaliumsalz	4·83	5·79	7·23	8·57
Natriumsalz	4·66	5·64	7·04	8·34
Ammoniumsalz	4·74	5·71	7·13	8·49

Die Unterschiede gehen auf fast 3%, und zwar stehen sich das Kalium- und Ammoniumsalz ersichtlich näher, als beide dem Natriumsalz. Offenbar erklären sich auch diese Resultate ebenso gut wie die früheren aus der Annahme, dass die Absorptionsspektra der nicht dissociierten Salze dem des dissociierten Ions ähnlich sind. *W. O.*

---

111. Der Siedepunkt des flüssigen Stickoxyduls bei Atmosphärendruck und sein Schmelzpunkt von W. Ramsay und J. Shields (Journ. Chemic. Soc.

1893, 833—837). Mittels eines Wasserstoffthermometers wurde der Siedepunkt bei — 89°·5, der Schmelzpunkt bei — 102°·3 gefunden. Die Substanz ist sehr geeignet zur Herstellung niedriger Temperaturen, da sie nicht beim Verdampfen erstarrt, wie Kohlendioxyd. *W. O.*

---

112. Untersuchungen über die Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazoverbindungen von J. Hausser und P. Th. Müller (Bull. Soc. chim. (3) **9**, 355—361. 1893). Die Arbeit, welche eine Fortsetzung der früher (**9**, 758 u. **10**, 791) erwähnten ist, bezieht sich auf die Sulfate des *p*-, *m*- und *o*-Diazotoluols; die Konstanten sind 0·024 für die Paraverbindung bei 64°, 0·023 für die Metaverbindung bei 40° und 0·029 für die Orthoverbindung, gleichfalls bei 40°. Die Paraverbindung ist demnach am stabilsten. Ferner wurden aus den drei Amidobenzoësäuren die Diazoverbindungen hergestellt. Auch hier zeigt sich die Paraverbindung als die stabilste, dann kommt die *o*-, und schliesslich die *m*-Verbindung. Während die beiden ersten Konstanten ergaben, die von der Verdünnung unabhängig sind, nimmt bei der Metaverbindung die Konstante linear mit steigender Konzentration ab. *W. O.*

---

113. Über die Existenz von Doppelsalzen in Lösung von C. E. Linebarger (Amer. Chem. Journ. **15**, 337—347. 1893). Während in verdünnten wässerigen Lösungen die Nichtexistenz gewöhnlicher Doppelsalze vom Typus des Alauns als erwiesen gelten kann, ist es in nicht dissociierenden Flüssigkeiten sehr wohl möglich, dass Doppelsalze als solche in Lösung existieren. Um darüber Aufklärung zu erlangen, hat der Verf. solche Doppelsalze gewählt, von denen ein Bestandteil in dem benutzten Lösungsmittel praktisch unlöslich ist, und hat Gemenge der beiden Komponenten des Doppelsalzes mit dem Lösungsmittel behandelt. Wenn dann das unlösliche Salz in Lösung ging, wurde auf das Vorhandensein eines Doppelsalzes geschlossen; die beiden Komponenten mussten demgemäss in stöchiometrischen Verhältnissen in der Lösung vorhanden sein.

Diese Voraussetzungen fanden sich bestätigt an Gemengen von Chlornatrium und Quecksilberchlorid in Aceton und Essigäther, sowie Quecksilberchlorid und Kalium-, resp. Lithiumchlorid in Essigäther. *W. O.*

---

114. Ester der aktiven und inaktiven Glycerinsäure von P. Frankland und J. Mac Gregor (Journ. Chem. Soc. 1893, 511—540). Folgende physikalischen Eigenschaften wurden bestimmt:

Glycerat	Dichte	Spez. Drehung	Mol. Drehung
Methyl	1·2798	— 4·80	— 5·8
Äthyl	1·1921	— 9·18	— 12·3
n-Propyl	1·1448	— 12·94	— 19·2
i-Propyl	1·1303	— 11·82	— 17·5
n-Butyl	1·1155	— 11·3	— 17·9
i-Butyl	1·1038	— 14·15	— 23·1
Sek. Butyl	1·1052	— 10·54	— 17·1

W. O.

---

115. Studien über Terpene und ähnliche Verbindungen. Die Sulfonderivate des Kampfers von S. Kipping und J. Pope (Journ. Chem. Soc. 1893, 548 bis 604). In der Abhandlung sind für unsere Zwecke von Interesse die Bestimmungen der optischen Drehung der fraglichen Säuren und ihrer Salze. Da alle (stickstofffreien) Sulfonsäuren sehr stark dissociiert sind, so ist hier der bisher nicht beobachtete Fall zu erwarten, dass die wässerige Lösung einer aktiven Säure dieselbe molekulare Drehung zeigte, wie ihre Salze, da in beiden wesentlich derselbe aktive Bestandteil, das freie Anion, vorhanden ist. Dies findet sich auch bestätigt, indem die molekulare Drehung für die Bromkampfersulfonsäure = 275, für das Ammoniumsalz = 277, für das Natriumsalz = 267, für das Kaliumsalz = 269, für das Baryumsalz = 272 gefunden worden ist. Die Unterschiede bleiben völlig innerhalb der Versuchsfehler. Gleichzeitig sind diese Resultate eine weitere Bestätigung des aus der Dissociationstheorie folgenden Gesetzes von Oudemans. *W. O.*

---

116. Über das Emissionsspektrum des Kohlenstoffs und Siliciums von J. M. Eder und E. Valenta (Wien. Ak. Denkschriften **60**, 23 S. 1893). Die schön ausgestattete Abhandlung enthält die Beschreibung und Abbildung der fraglichen Spektra, wie sie unter verschiedenen Umständen entstehen, nebst der Angabe einiger praktischer Versuchsanordnungen. *W. O.*

---

117. Die magnetische Drehung und das Brechungsvermögen des Äthylenoxyds von W. H. Perkin (Journ. Chem. Soc. 1893, 488—495). Die molekulare Drehung war 1·935, die Brechung nach der n-Formel 17·85 für die D-Linie; die Dispersion von A bis G 0·55. Nach der Analogie müsste Äthylenoxyd 2·19 haben; die Serienkonstante ist für diesen Stoff negativ (— 0·111) und die Drehung ist geringer, als die des vorhandenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs ($2\,CH^2 = 2{\cdot}05$).

(Ref. möchte bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, dass sauerstoffreiche Verbindungen alle sehr kleine Drehungen haben, so dass dem Sauerstoff, wenigstens in gewissen Verbindungen, wahrscheinlich eine negative Drehung zukommt; es hängt dies offenbar mit seinen magnetischen Eigenschaften zusammen.)

Die Brechung ist auch gering; der theoretische Wert ist etwa 18·0.

W. O.

---

118. Die ersten Anfänge der Lötrohranalyse von J. Landauer (Ber. **26**, 898—908. 1893). Vor einiger Zeit hat A. W. Ross (The blow-pipe, London) behauptet, dass als erster Autor über Lötrohranalyse nicht G. v. Engsström, sondern ein Bergmeister von Swarb anzusehen sei, dessen Arbeit ersterer sich mit Hilfe Cronstedts angeeignet und nach seinem (Swarbs) Tode unter eigenem Namen herausgegeben habe. Der Verf. untersucht die Verhältnisse näher, und findet diese Behauptungen unbegründet. *W. O.*

---

119. Über die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols in Schwefelsäurelösung von A. Noyes und A. Clement (Ber. **26**, 990—992. 1893). Nitrobenzol in konzentrierter Schwefelsäure gab p-Amidophenolsulfonsäure. *W. O.*

---

120. Bemerkung über die Schmelzpunkte von Verbindungen ähnlicher Konstitution von F. St. Kipping (Journ. Chem. Soc. 1893, 465—468). Die Schmelzpunkte homologer Ketone mit unpaarer Zahl von Kohlenstoffen nehmen mit der Zahl der Kohlenstoffatome zu; die Unterschiede werden aber beim Aufsteigen in der Reihe kleiner. Zwischen den Schmelzpunkten der Ketone und der entsprechenden Fettsäuren bestehen nahezu konstante, jedoch mit der Zahl der Kohlenstoffatome langsam abnehmende Unterschiede. Oxime schmelzen niedriger, als die Ketone, doch sind die Unterschiede nicht regelmässig. Wie die Fettsäuren verhalten sich die sekundären Alkohole bezüglich der Ketone. *W. O.*

---

121. Über die elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper von L. Gattermann (Ber. **26,** 1844—1856. 1893). Nitrobenzol in nicht ganz konzentrierter Schwefelsäure gab *p*-Amidophenol; eine Reihe anderer Nitroprodukte zeigte ähnliche Reduktionsprodukte. Zum Verständnis des Vorganges nimmt der Verf. an, dass als erste Reduktionsstufe eine Hxdroxylaminverbindung entstehe, $R\,NO^2$ giebt $R\,NH.OH$, welche dann alsbald die bekannte Para-Umlagerung erleidet. *W. O.*

---

122. Die nichtelektrolytische Dissociation in Lösungen von Mejer Wildermann (Ber. **26,** 1773—1786. 1893). Der Verf. macht die nicht neue Annahme, dass die nichtdissociierten Molekeln in elektrolytischen Lösungen polymerisiert sein können, sowie dass sich zusammengesetzte Ionen aus jenen und den einfachen Ionen bilden können, und setzt auseinander, dass unter bestimmten Voraussetzungen gewisse Abweichungen von den einfachen Gesetzen in konzentrierteren Lösungen zu erklären seien. Wie diese Einflüsse von den durch die höhere Konzentration allein bedingten Abweichungen zu unterscheiden seien, hat er nicht angegeben, wie er sich überhaupt auch in seinen Formelentwicklungen auf qualitative Erörterungen beschränkt. Eine „umgestaltende Bedeutung", die der Verf. seinen Darlegungen zuschreibt, vermag der Ref. in ihnen nicht zu finden. *W. O.*

---

123. Die relative Diffusionsgeschwindigkeit der Rechts- und Linksweinsäuremolekeln von L. Marchlewski (Ber. **26,** 983—984. 1893). Der Verf. hat Traubensäurelösung in Rollen von Filtrierpapier aufsteigen lassen, und sich überzeugt, dass durch diesen Vorgang, den er mit E. Fischer und Schmidmer seltsamerweise für einen Diffusionsvorgang hält, keine Trennung in die aktiven Bestandteile erfolgt. *W. O.*

---

124. Über das spezifische Gewicht des Titans von K. B. Hofmann (Ber. **26,** 1025—1026. 1893). Bestimmungen dieser bisher unbekannten Grösse ergaben 3·50 bis 3·59. *W. O.*

---

125. Zur Theorie der Lösungen von Br. Pawlewski (Anz. Krak. Ak. Mai 1893). Es wird die vom Ref. im Jahre 1890 gegebene Theorie des Zusammenschmelzens zweier fester Körper (Lehrbuch I, 1026) ohne Erwähnung des Autors wiederholt und mitgeteilt, dass sie durch eine grosse Zahl von Versuchen bestätigt worden sei. *W. O.*

126. Über Ozonbildung bei höheren Temperaturen von O. Brunck (Ber. 26, 1790—1794. 1893). Die Fähigkeit des aus der bekannten Kaliumchlorat-Braunsteinmischung entwickelten Sauerstoffs, Jodkalium zu zersetzen und Quecksilber zu oxydieren, erweist sich nicht von Chlor, sondern von Ozon herrührend. Weitere Untersuchungen zeigen, dass gewisse Sauerstoffverbindungen, auf ihre Zersetzungstemperatur erhitzt, Ozon geben (Ag^2O, HgO, PbO^2); sie geben aber keine Spur davon, wenn sie mit Kaliumchlorat erhitzt werden. Andere Verbindungen (MnO^2, CoO^3, wahrscheinlich Ni^2O^3) geben für sich nicht Ozon, wohl aber mit Kaliumchlorat erhitzt.

(Ref. möchte aufmerksam machen, dass Ozon als endothermische Verbindung bei hoher Temperatur beständiger werden muss, als bei niedriger.) *W. O.*

---

127. Über die Ursache der Birotation des Traubenzuckers von B. Tollens (Ber. 26, 1799—1802. 1893). Die Birotation tritt nicht ein, wenn man zur Lösung statt Wasser verdünntes Ammoniak nimmt. Entsprechend diesem Unterschiede zeigen sich Unterschiede der Lösungswärme, die der Verf. noch nicht genauer untersucht hat.

Der Verf. führt mit Béchamp diese Vorgänge darauf zurück, dass sich beim Lösen des Anhydrids zuerst ein Hydrat bildet, welches doppelte Drehung hat, und in der Lösung allmählich Wasser verliert, um wieder in das einfach drehende Anhydrid überzugehen. Dem Ref. erscheint diese Annahme sehr bedenklich, da sie voraussetzen würde, dass eine stabile Verbindung zunächst freiwillig in eine instabile übergeht, um unter ungeänderten Bedingungen wieder rückwärts in die stabilere Form überzugehen. Das wäre so viel, wie die Annahme, dass das Wasser freiwillig den Berg hinauflaufen kann, um allmählich wieder herunter zu kommen. *W. O.*

---

128. Über die Natur der Lösungen von A. Reychler (Bull. soc. chim. (3) 7, 812—819. 1892). Es werden mechanistische Spekulationen gegeben auf der Grundlage, dass die „Anziehung" zwischen verschiedenartigen Molekeln grösser ist, als zwischen gleichartigen, und der Verf. meint, dass die Betrachtungen der kinetischen Gashypothese bezüglich der Zusammenstösse und dergl. auf Lösungen unmittelbar anwendbar seien, sowie dass auch die lebendige Kraft der in der Flüssigkeit bewegten Molekeln gleich denen der Gase bei gleicher Temperatur seien. Dann würden die Lösungsgesetze folgen.

Im Falle eines Elektrolyts erklärt sich der Verf. gegen die Dissociationstheorie: „Diese Theorie, welche heutzutage sich noch immer eines gewissen Rufes erfreut, ist im Widerspruch mit den allgemein angenommenen Vorstellungen, und insbesondere unvereinbar mit den Daten der Thermochemie." Diesen Widerspruch findet der Verf. darin, dass z. B. bei der Bildung des gelösten Chlornatriums viel Wärme entwickelt wird, welche nach ihm nur von einer Näherung der Atome herrühren könne, während nach der Dissociationstheorie schliesslich nur freie Atome oder Ionen vorhanden seien.

Um diesem „Widerspruch" zu entgehen, nimmt der Verf. für Chlornatrium einen Zerfall in $NaOH$ und HCl an. Da aber Natron und Salzsäure auch eine doppelte Molekelzahl aufweisen, nimmt er weiter an, dass Chlorwasserstoff in wäs-

seriger Lösung analog wie ein Salz konstituiert sei, nämlich aus negativem $\overline{HCl}$ und positivem Wasser $\overset{+}{H}OH$ bestehe; ebenso besteht Natron aus positivem $\overset{+}{Na}OH$ und negativem Wasser $HO\overline{H}$. Die Neutralisation besteht dann in dem Übergange des positiven und des negativen Wassers in neutrales, womit die Konstanz der Neutralisationswärmen erklärt ist.

Leider hat der Verf. unterlassen anzugeben, wie seine Hypothese im Falle der Salze unlöslicher Säuren oder Basen sich gestaltet, wie z. B. in einer Lösung von Zinksulfat oder Zinkchlorid gut 50—80% Zinkhydroxyd gelöst sein können, ohne dass etwas davon ausfällt.

Bei der Elektrolyse müsste eine Lösung von Salzsäure, welche aus $\overline{HCl}$ und $\overset{+}{H}OH$ besteht, offenbar einerseits Salzsäure, andererseits Wasser geben. Der Verf. geht über diesen fundamentalen Einwand hinweg, indem er ohne weiteres annimmt, es werde z. B. an der Anode Chlor entwickelt, und dann die bekannte unhaltbare Grotthusssche Anschauung auseinandersetzt. *W. O.*

Bücherschau.

Die optische Indicatrix von L. Fletcher, deutsch von H. Ambronn und W. König. IX und 69 S. Leipzig, J. A. Barth 1893. Preis Mk. 3.—.

Über die englische Originalausgabe des nunmehr in deutscher Übersetzung vorliegenden Werkes ist bereits in dieser Zeitschrift (**10**, 287) berichtet worden; die eigentümlichen Vorzüge, welche derselben eigen sind, lassen eine Übersetzung wohl gerechtfertigt erscheinen. Die Übersetzer haben im Einverständnis mit dem Verf. den ursprünglichen Text einigermassen gekürzt, und die deutsche Ausgabe dadurch dem didaktischen Zweck, den die Arbeit verfolgt, noch besser angepasst. *W. O.*

Anleitung zur Krystallberechnung von Dr. Bruno Hecht. 76 S. Leipzig, J. A. Barth 1893. Preis Mk. 3.—.

Das nützliche Büchlein enthält in elementarer Darstellung einen allgemeinen Gang für die Berechnung der krystallographischen Konstanten aus den Beobachtungen, sowie für die Lösung aller anderen Aufgaben der Krystallberechnung. Es wird, nach kurzen Einleitungskapiteln über Determinanten sowie die erforderlichen geometrischen und krystallographischen Voraussetzungen, eine vom Verf. herrührende allgemeine Lösung der Aufgabe entwickelt, aus gegebenen krystallographischen Daten die übrigen Grössen abzuleiten, worauf Angaben über die Wahl der Indices, die Durchführung der Rechnung, über Transformationen der Indices, und über die Berechnung von Zwillingskrystallen folgen. In drei Anhängen wird die Ausführung der stereographischen und der Parallelprojektion gezeigt; eine Sammlung von Übungsbeispielen macht den Beschluss. Die kurze und klare Darstellung machen das Werkchen sehr empfehlenswert. *W. O.*

Anleitung zum massanalytischen Arbeiten im Fabrik-Laboratorium von Dr. Alex. Spraul. VIII und 67 S. Stuttgart, F. Enke 1893. Preis Mk. 1.60.

Das Büchlein ist äusserst elementar gehalten und mag deshalb für den Kreis, dem es zunächst gewidmet ist, geeignet erscheinen. Demjenigen, welcher es für wissenschaftliche Zwecke benutzen wollte, wäre es nicht eben zu empfehlen. Die vorkommenden Atomgewichte sind nicht genau, und auch dort, wo der Verf. besonders genau sein will, erreicht er sein Ziel nicht immer. So ist das Gewicht von 1 l Wasser von 15° auf 999·125 g angegeben, dabei ist aber zu erwähnen versäumt, dass dies Gewicht sich auf den leeren Raum bezieht, und dass in der Luft 998·1 g Wasser abgewogen werden müssen, um bei 15° den Raum von 1 l zu geben. Auch wird es (Seite 7) nicht möglich sein, Büretten auf 0·002 g auszuwägen; 0·01 g ist hier die äusserste Grenze. In Fig. 8 ist der Hahn verkehrt gezeichnet; der Griff muss oben sein, da sonst der Hahnküken herausfällt. *W. O.*

Grundriss der allgemeinen Thermochemie von Max Planck. Mit einem Anhang: Der Kern des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie. V und 162 Seiten. Breslau, E. Trewendt 1893. Preis geb. in Leinen Mk. 4.

Das vorliegende Buch ist ein Sonderabdruck aus dem in gleichem Verlage erscheinenden „Handwörterbuch der Chemie" und stellt, seinem Zweck entsprechend, das Wesentliche der Thermochemie in klarer Sprache und insbesondere in einer Form dar, welche an die mathematischen Kenntnisse des Lehrers nur ganz geringe Anforderungen stellt. Nach einer historischen Einleitung werden die allgemeinen Begriffe und Voraussetzungen abgehandelt, worauf in zwei Abschnitten von 47 und 38 Seiten die beiden Hauptsätze der Thermodynamik mit ihren thermochemischen Anwendungen abgehandelt werden. Der letztere Abschnitt umfasst die Theorie der chemischen Gleichgewichte, sowie die neuere Lösungstheorie.

Wie der Name des Verf. erwarten liess, haben wir es mit einem trefflichen Beitrag zu der erfreulich anwachsenden Litteratur auf dem Gebiete der allgemeinen Chemie zu thun.

Jedenfalls kann sich gegenüber dieser wenig umfangreichen und äusserst klar geschriebenen Arbeit kein Chemiker mehr von der Beschäftigung mit diesen Dingen mit der Begründung abwenden, dass ihr Studium äusserlich oder innerlich zu schwer zugänglich sei. Ohnedies ist die Zahl solcher im Schwinden begriffen, und die anderen, welche bei vorhandenem guten Willen in der That die erwähnten Schwierigkeiten empfunden haben, werden dem Verf. Dank wissen, dass ihren Wünschen in so vortrefflicher Weise entgegen gekommen ist.

Während der Ref. in Bezug auf den Hauptteil des Büchleins nur das beste sagen kann, findet er sich gegenüber dem Grundgedanken der angehängten Abhandlung, die zuerst in der Zeitschrift für den physikalischen und chemischen Unterricht (1893, S. 217) erschienen ist, im Widerspruch mit dem Verf. Während Herr Planck das Wesen des zweiten Hauptsatzes in dem Vorhandensein irreversibler Vorgänge sieht, glaubt der Ref. gerade umgekehrt, dass alle Anwendungen desselben auf der theoretischen Konzeption der reversiblen Vorgänge beruhen.

W. O.

Praktische Anleitung zur Ausführung thermomechanischer Messungen von M. Berthelot. Übersetzung von G. Siebert. XII und 111 S. Leipzig, J. A. Barth 1893. Preis Mk. 2.—.

Der berühmte französische Forscher hat das vorliegende Schriftchen für die Collection des aide-mémoire geschrieben, von welcher einige Bändchen früher (**11**, 853 und **12**, 400) angezeigt worden sind. Es enthält, wie man bei der langjährigen Beschäftigung des Verf. mit der Thermochemie nicht anders erwarten kann, eine grosse Zahl praktischer und sachgemässer Winke über die Ausführung thermochemischer Messungen. Von besonderem Interesse ist die von S. 77 bis zum Schluss ausführlich gegebene Beschreibung der kalorimetrischen Bombe und des Verfahrens mit ihr, welche unstreitig den wertvollsten Beitrag des Verf. zur kalorimetrischen Technik bildet.

Mit dem bekannten theoretischen Standpunkt des Verf. bezüglich des „dritten Prinzips" braucht man sich nicht einverstanden zu erklären; auch nimmt die Auseinandersetzung desselben diesmal nur wenig Raum ein. Die in der Vorrede enthaltene Bemerkung, dass das Hauptgebiet für die Lehrstühle der physikalischen Chemie die Thermochemie bilde, ist für Deutschland sicher unzutreffend, hier steht zweifellos die Stöchiometrie einerseits, die Elektrochemie und die Lehre vom chemischen Gleichgewicht andererseits viel mehr im Vordergrunde, als die den höheren Aufgaben der allgemeinen Chemie gegenüber ziemlich unfruchtbar gebliebene Thermochemie. *W. O.*

Annalen der Physik und Chemie. Begründet und fortgeführt durch F. A. C. Gren, L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff. Neue Folge, herausgegeben von G. und E. Wiedemann. Bd. 50. Leipzig J. A. Barth.

Nach mehr als hundertjährigem Bestehen der Annalen (seit 1770) in dem gleichen Verlage benutzt die Verlagshandlung die Gelegenheit des Erscheinens des 50. Bandes der Wiedemannschen Reihe, um dem Herausgeber G. Wiedemann ihren Dank für seine Thätigkeit durch die Beilage seines wohlgetroffenen Bildnisses auszudrücken. Den Dank, welchen die Leser der Annalen empfinden, hat Herr v. Helmholtz in einer biographischen Skizze G. Wiedemanns, die dem Hefte beigelegt ist, zum Ausdruck gebracht; eine Ehrung, die bedeutsamer kaum gedacht werden kann.

Während in den früheren Bänden der Annalen die physikalische Chemie neben anderen Zweigen der Wissenschaft reichliche Pflege fand, hat die reine Physik den Raum derselben mehr und mehr für sich beansprucht, und jene hat sich in der „Zeitschrift für physikalische Chemie" seit sieben Jahren als jüngeres Glied der Familie selbständig gemacht. Ist dem grossen Altersunterschied entsprechend auch eine gewisse Verschiedenheit im Verhalten der beiden nicht zu erkennen, indem dem jugendlichen Ungestüm der letzteren der gemessene Ernst der ersteren gegenübersteht, so darf doch die Zuversicht ausgesprochen werden, dass nach wie vor ein friedliches und förderliches Zusammenarbeiten den beiden zwar äusserlich getrennten, innerlich aber durch das gleiche Ziel, die Förderung der Wissenschaft geeinten beschieden sein wird. *W O.*

Handbuch der Stereochemie. Unter Mitwirkung von Dr. P. Walden herausgegeben von Dr. C. A. Bischoff. 1. Teil, Bogen 1—28. Frankfurt a./M., H. Bechhold 1893. Preis Mk. 14.—.

Das vorliegende Werk hat den Zweck, die mit der Vorstellung der räumlichen Anordnung der Atome in der Molekel verknüpften Forschungen in möglichst vollständiger Weise zusammenzustellen, und dadurch „der Stereochemie womöglich noch weitere Anhänger zu gewinnen." Es behandelt nach einer allgemeinen historischen Einleitung die Beziehungen zum optischen Drehvermögen, die geometrische Isomerie und den Einfluss der räumlichen Verhältnisse auf chemische Reaktionen. Die vorliegenden 28 Bogen bringen die Einleitung und die optische Isomerie, sowie den Anfang der geometrischen Isomerie; der Schlussteil wird wohl in Kürze folgen.

Es ist keinem Zweifel unterworfen, dass man das Unternehmen mit Dank begrüssen muss, wie man auch über die Erspriesslichkeit und den Bestand der speziellen Hypothesen denken mag, die gegenwärtig noch mit diesen Forschungen untrennbar verknüpft erscheinen. In diesem Sinne ist auch die gewählte Form eines Handbuches mit möglichster Vollständigkeit des Zahlenmaterials und der Litteraturangaben besonders glücklich, da diese Arbeit ihren Wert immer behalten wird, wenn auch die Hypothesen, die gegenwärtig mit diesen Forschungen so unlösbar verknüpft erscheinen, das Schicksal der Vergänglichkeit, das keiner Hypothese erspart bleibt, erfahren haben werden.

Was den Inhalt im einzelnen anlangt, so vermisst der Ref. unter den Forschern, denen wir die Vorstellung von der bestimmten gegenseitigen Beziehung der Atome in der Molekel verdanken, vor allem Berzelius, welchen man mit viel mehr Recht, als Dumas an die Spitze der Entwicklung stellen müsste. Im 15. Jahresberichte (für 1834, S. 247) findet sich eine lange Stelle, in welcher die Notwendigkeit einer derartigen Annahme (unter Voraussetzung der Atomhypothese) dargelegt wird; auch hat Berzelius schon früher, bei Besprechung der ersten Isomeriefälle, die Annahme ausgesprochen, dass dort die Atome „auf verschiedene Weise zusammengelegt seien".

Im übrigen erscheint die Zusammenstellung der Autoren über Stereochemie sehr vollständig, und es ist lehrreich, aus den vom Verf. meist wörtlich angeführten Darlegungen das unbedingte Zutrauen derselben in die Richtigkeit und Erspriesslichkeit der mechanistischen Naturauffassung zu ersehen. Auf gleichem Standpunkte steht der Verf., indem er als Leitmotiv seines Buches den Ausspruch von L. Meyer (vom Jahre 1868) citiert: „Seit langer Zeit ist es erkannt und anerkannt, dass die chemischen Erscheinungen als Probleme der Mechanik aufgefasst werden müssen." Wenn etwas aus der letzten Entwicklungszeit der rationellen Chemie klar geworden ist, so ist es, dass die mechanistische Hypothese die Erkenntnis der Gesetze der chemischen Vorgänge und Gleichgewichtszustände nur gehindert und zurückgehalten hat; ein Fortschritt ist erst und in dem Masse erfolgt, als man sich von dieser Hypothese freigemacht hat. Auch das hier behandelte Gebiet wird seine Entwicklung nach der Ausbildung einer hypothesenfreieren Formulierung der vorhandenen Gesetzmässigkeiten nehmen müssen.

Nach Vollendung des Werkes wird auf dasselbe zurückzukommen sein.

W. O.

Autoren-Register zu Band XI und XII.

R bedeutet Referat.

Abegg, R., Diffusion in wässerigen Salzlösungen. XI. 248.
Abraham, H., Dimensionen der absoluten Temperatur. *R.* XII. 530.
Ackroyd, W., Entstehung der Farben. *R.* XI. 851.
Aignan, U., Wirkung der Temperatur auf das Drehvermögen der Flüssigkeiten. *R.* XII. 398.
d'Aladern, R., Bildungswärme einiger Indigoabkömmlinge. *R.* XII. 534.
van Alkemade, siehe A. C. van Rijn van Alkemade.
Alt, K. und K. E. F. Schmidt, Elektrischer Leitungswiderstand der tierischen Gewebe. *R.* XI. 694.
Altschul, M., Kritische Grössen einiger organischen Verbindungen. XI. 577.
Amagat, E. H., Ausdehnung der Flüssigkeiten. Gestalt der Isothermen bei Flüssigkeiten und Gasen. *R.* XI. 838.
— Ausdehnung der Gase. *R.* XI. 280.
— Ausdehnungsgesetze der Flüssigkeiten; Druckkoëffizient. *R.* XI. 845.
— Druckkoëffizienten. *R.* XI. 846.
— Ausdehnung und Zusammendrückbarkeit des Wassers. *R.* XI. 846.
— Elastizität und Ausdehnung der Flüssigkeiten bis zu sehr hohen Drucken. Teil I: *R.* XII. 395.
— Verschiebung der Temperatur des Dichtemaximums des Wassers durch den Druck. *R.* XII. 530.
Ambronn, H., siehe L. Fletcher.
Ångström, K., Strahlung verdünnter Gase. *R.* XI. 277. 697.
Applegard., J. R., siehe P. Frankland.
Arrhenius, S., Bestimmung der elektrolytischen Dissociation von Salzen mittelst Löslichkeitsversuchen. XI. 391.
— Elektrolyse von Alkalisalzen. XI. 805.
Aston, E., siehe W. Ramsay.
Auwers, K., Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen i. Benzol. XII. 689.

Bagard, H., Thermoelektrische Erscheinungen zwischen zwei Elektrolyten. *R.* XI. 846.
Bagard, H., Umkehrung der Peltiererscheinung zwischen zwei Elektrolyten. *R.* XII. 531.
— Elektrischer Wärmetransport in Elektrolyten. *R.* XII. 534.
Bakker, G., Bemerkung über den Molekulardruck. XII. 280.
— Zur Theorie der Flüssigkeiten und Gase. XII. 670.
Baly, E. C. C., Trennung und Schichtung verdünnter Gase unter dem Einflusse elektrischer Entladung. *R.* XI. 839.
Bancroft, W. D., Chemisches Potential der Metalle. XII. 289.
Bartoli, A., Spezifische Wärme der Lava. *R.* XI. 285.
— Spezifische Wärme bei hoher Temperatur. *R.* XI. 285.
— u. E. Stracciati, Spezifische Wärme des Wassers. *R.* XI. 429.
Barus, C., Physikalische Behandlung und Messung hoher Temperat. *R.* XI. 718.
Batelli, A., Thermische Eigenschaften der Dämpfe. *R.* XI. 120. 277.
Bauer, Al., Monographien des Museums zur Geschichte der österreichischen Arbeit. Heft III. *R.* XI. 851.
Behrend, R., Elektrometrische Analyse. XI. 466.
Bein, W., Bestimmung von Überführungszahlen. *R.* XI. 128.
Bentivoglio, P., siehe G. Magnanini.
Berthelot, M., Kampfer und sein Gebrauch als Hilfsstoff bei kalorimetrischen Messungen. *R.* XI. 836.
— [u. G. Siebert], Praktische Anleitung zur Ausführung thermochemischer Messungen. *R.* XII. 802,
Berthelot und Matignon, Glyoxylsäure. *R.* XI. 278.
— Verbrennungswärme verschiedener Chlorverbindungen. *R.* XI. 278.
— Verbrennungswärme der wichtigsten Kohlenwasserstoffe. *R.* XII. 531.
— Verbrennungswärme chlorhaltiger Verbindungen. *R.* XI. 850.
Besredko, S. M., Entwickelung der stereochemischen Vorstellungen. *R.* XI. 125.

Biedermann, R., Chemiker-Kalender für 1893. *R.* XI. 141.
Binz, A., Optisches Drehvermögen homologer und isomerer Terpenderivate. XII. 723.
Bischoff, C. A. u. P. Walden, Handbuch der Stereochemie. 1. Teil. *R.* XII. 803.
Black, J., Experiments upon Magnesia alba, Quick-Lime and other Alcaline Substances. *R.* XI. 852.
Le Blanc, M., Elektromotorische Kräfte der Polarisation. II. XII. 333.
Blümcke, Ad., Labile Gleichgewichtszustände von Salzlösungen. XI. 645.
— Isothermenflächen von Salzlösungen. XI. 145.
Bodenstein, M. u. V. Meyer, Zersetzung des Jodwasserstoffes in der Hitze. *R.* XII. 392.
Bodländer, G., Suspensionen. *R.* XII. 685.
Boltzmann, L., Über die Notiz des Herrn Hans Cornelius bezüglich des Verhältnisses der Energien der fortschreitenden und inneren Bewegung der Gasmoleküle. XI. 751.
Boys, C. V. [u. G. Meyer], Seifenblasen. *R.* XI. 852.
Brandenburg, H., Abnorme elektromotorische Kräfte des Quecksilbers. XI. 552.
Bredig, G., Dissociation des Wassers. XI. 829.
— Molekulargewicht der Überschwefelsäure. XII. 230.
Brillouin, M., Isotherme Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeiten der Gase. Definition der korrespondierenden Zustände. *R.* XI. 705.
Brühl, J. W., Über Dipropargyl und Benzol. *R.* XI. 138.
— Spektrochemie des Stickstoffs. *R.* XII. 681.
— Trimethylen. *R.* XI. 125.
Brunck, O., Ozonbildung bei höheren Temperaturen. *R.* XII. 799.
Bugarszky, St., Studien über chemische Gleichgewichtszustände. 1. Mittlg. XI. 668; 2. Mittlg. XII. 223.
— siehe L. Liebermann.

Cain, J. C., Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Äthylalkohol. XII. 751.
Calderon y Arana, D. L., La quimica descriptiva y la quimica racional. *R.* XII. 536.
Capstick, J. W., Verhältnis der spezifischen Wärmen der Paraffine. *R.* XII. 537.
Caro, H., Über die Entwickelung der Theerfarben-Industrie. *R.* XII. 539.
Carrara, G., Bildungsmethode der Sulfine. XII. 499.
— Einfluss der Halogene auf den optischen Wert der doppelten Kohlenstoffverbindung. XII. 766.
— Molekulargewicht und Brechungsvermögen des Wasserstoffhyperoxyds. XII. 498.
— Einige isomere Thetine. XII. 762.
— Polymere Thiophosgen. XII. 769.
Cattaneo, C., siehe G. Vicentini.
Cerkez, S. G., Drehvermögen von Abkömmlingen der Chinasäure. *R.* XII. 535.
Charpy, C., Untersuchungen über die Salzlösungen. *R.* XII. 394.
Le Chatelier, H., Bildungswärme des Arragonits. *R.* XI. 849.
— Dissociation des Baryumdioxyds. *R.* XI. 279.
— Dissociation des Calciumplumbats. *R.* XII. 535.
— Drittes Prinzip der Energetik. *R.* XII. 534.
— Optische Messung hoher Temperaturen. *R.* XI. 126.
— Schmelzung des Calciumkarbonats. *R.* XI. 280. 845.
— Spezifische Wärme des Kohlenstoffs. *R.* XII. 530.
Chattock, A. P., Elektrolytische Theorie der Dielektrica. *R.* XI. 286.
Chavanne, L., siehe Ph. A. Guye.
Claus, A., Zur Kenntnis des Papaverinäthylbromids. *R.* XII. 680.
Clement, A., siehe A. Noyes.
Colson, A., Drehvermögen der Salze der Diamine. *R.* XI. 280.
— Über eine begrenzte Reaktion. *R.* XI. 280.
— Wirkung der Temperatur auf das Drehvermögen der Flüssigkeiten. *R.* XI. 848.
de Coppet, L., Dichtemaximum wässeriger Lösungen. *R.* XI. 279.
Cornelius, H., Verhältnis der Energien der fortschreitenden Bewegung der Moleküle und der inneren Molekularbewegung der Gase. XI. 403.
Des Coudres, Th., Elektromotorische Kräfte zwischen verschieden gekrümmten Quecksilberelektroden. *R.* XI. 122.
— Elektrolytische Zellen unter dem Einflusse der Centrifugalkraft. *R.* XII. 143.
Czapski, Universal- (Theodolit-) Methode. *R.* XII. 688.

Dammer, O., Handbuch der anorganischen Chemie, III. Bd. *R.* XII. 144.
Daniel, J., Galvanische Polarisationserscheinungen an einer dünnen metallischen Scheidewand in einem Voltameter. *R.* XII. 391.
Demarçay, E., Einfachheit des Samariums. *R.* XII. 536.
Dewar, J. u. J. A. Fleming, Widerstand von reinen Metallen, Legierungen und Nichtmetallen beim Siedepunkt des Sauerstoffs. *R.* XI. 138.
Ditte, A., Zersetzung der alkalischen Aluminate. *R.* XI. 848.
Dixon, H. B., Explosionsgeschwindigkeit in Gasen. *R.* XII. 141.
Dobbin, L. und J. Walker, Chemical Theory for Beginners. *R.* XI. 140.
Donnan, J. G., Theoretische Erklärung des Gesetzes von Raoult über die Verminderung des Dampfdruckes. *R.* XI. 124.
Dorn, E., Neuberechnung von Ohmbestimmungen. *R.* XI. 693.
Duhem, P., Dissociation in Systemen, welche ein Gemenge vollkommener Gase enthalten. *R.* XI. 117.
— Thermodynamisches Potential und hydrostatischer Druck. *R.* XII. 687.
— Prinzipien der Thermodynamik. *R.* XI. 276.
— Scheinbare Verflüchtigung. *R.* XII. 685.
— Verschiebung des Gleichgewichts. *R.* XI. 850.
Duncan, C. u. F. Hoppe-Seyler, Diffusion von Sauerstoff und Stickstoff in Wasser. *R.* XI. 118.

Earp, A. G., Wirkung des Ersatzes von Sauerstoff durch Schwefel auf den Siede- und Schmelzpunkt von Verbindungen. *R.* XII. 680.
Ebersbach, F. P., Affinitätsgrössen aromatischer Amidosulfonsäuren. XI. 608.
Ebert, H., siehe E. Wiedemann.
Eder, J. M., Emissionsspektrum der Ammoniak-Oxygenflamme. *R.* XI. 700.
— Ausführliches Handbuch der Photographie. Bd. I. 2. Auflage. *R.* XI. 144.
— Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik für 1893. *R.* XI. 853.
— Rezepte und Tabellen für Photographie u. Reproduktionstechnik. 3. Aufl. *R.* XI. 143.
— Verwendbarkeit der Funkenspektren zur Bestimmung der Wellenlänge im Ultravioletten. *R.* XI. 700.
Eder, J. M. und E. Valenta, Emissionsspektrum des Kohlenstoffs und Siliciums. *R.* XII. 797.
Elbs, K., Akkumulatoren. *R.* XI. 852.
Engelmann, Th. W., Prinzip der gemeinschaftlichen Strecke. *R.* XI. 275.
— Rhythmisches Polyrheotom. *R.* XI. 276.
— Ursprung der Muskelkraft. *R.* XI. 284; XII. 795.
Etard, A., Schmelzpunkte der Lösungsmittel als untere Grenze der Löslichkeiten. *R.* XI. 843.
Ewan, Th. u. W. R. Ormandy, Messung des Dampfdruckes von Lösungen. *R.* XI. 119.
Eykmann, J. F., Refraktometrisches. *R.* XI. 137.

Fabinyi, R., Eigentümliche Isomerie-Erscheinungen. XII. 564.
Fenton, H. J. H., Katalytische Wirkung. *R.* XI. 123.
v. Feodorow, E., Minimumproblem in der Lehre von der Symmetrie. *R.* XII. 287.
— Universal- (Theodolit-) Methode. *R.* XII. 688.
Fick, A., Einige Bemerkungen über Engelmanns Abhandlung über den Ursprung der Muskelkraft. *R.* XI. 843; XII. 795.
Finkenbeiner, H., siehe C. Liebermann.
Fleming, J. A., siehe J. Dewar.
Fletcher, L. [H. Ambronn u. W. König], Optische Indicatrix. *R.* XII. 800.
Fock, A., Löslichkeit von Mischkrystallen. XII. 657.
Förster, F., Chemisches Verhalten des Glases. *R.* XI. 120.
Frankland, P. u. J. R. Applegard, Salze der aktiven und inaktiven Glycerinsäure; Einfluss des Metalls auf die spezifische Drehung aktiver Säuren. *R.* XI. 841.
— u. J. Mac Gregor, Ester der aktiven und inaktiven Glycerinsäure. *R.* XII. 796.
Freudenberg, H., Bedeutung der elektromotorischen Kraft für elektrolytische Metalltrennungen. XII. 97.
Freundler, P., Ester der Weinsäure. *R.* XI. 279.
Freyer, F. u. V. Meyer, Entzündungstemperaturen explosiver Gasgemische. XI. 28.
— Siedepunkte anorganischer Halogenverbindungen. *R.* XI. 696.
Friedheim, C., Beiträge zur Kenntnis d. komplexen Säuren. *R.* XII. 392.

Friedheim, C., Komplexe Säuren. V. *R.* XI. 695.

Galitzin, B., Bemerkung über die kritische Temperatur. *R.* XI. 137.
— Dichtigkeit der gesättigten Dämpfe und Ausdehnung der Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen. *R.* XI. 132.
— Dielektrika vom Standpunkt der mechanischen Wärmetheorie. Strahlende Energie. *R.* XI. 695.
— Strahlende Energie. *R.* XI. 133.
Gattermann, L., Elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper. *R.* XII. 798.
Gautier, H., siehe H. Moissan.
Ghira, A., Acetate schwacher Basen. XII. 507.
— Atomrefraktion des Bors. XII. 764.
— Molekularvolumen einiger Borverbindungen. XII. 768.
Gill, A. H., Aufgelöster Sauerstoff. *R.* XII. 398.
Gladstone, J. H., Bestimmungen von molekularer Refraktion und Dispersion. *R.* XI. 840.
Goldschmidt, V., Goniometer mit zwei Kreisen. *R.* XII. 688.
— Lötrohrbeschläge auf Glas. *R.* XII. 537.
Gouré de Villemontée, G., Potential elektrischer Schichten. *R.* XII. 395.
Gouy, Einfluss der Schwere auf die Flüssigkeiten beim kritischen Punkt. *R.* XI. 280.
Groth, P., Übersichtstabelle der 32 Abteilungen der Krystallformen. *R.* XI. 144.
Guglielmo, G., Kompressibilität von Flüssigkeiten und festen Körpern. *R.* XI. 282.
— Osmotische Drucke von Lösungen. *R.* XI. 282.
Guillaume, Ch. E., Änderung des elektrischen Widerstandes des Quecksilbers mit der Temperatur. *R.* XI. 847.
— Elektrischer Widerstand des Quecksilbers. *R.* XI. 134.
— Korrektion für den herausragenden Faden. *R.* XII. 679.
— Metalle, welche zur Konstruktion v. Normalmassstäben geeignet sind. *R.* XII. 390.
— Unités et Etalons. *R.* XI. 853.
Guye, Ph. A., Substituierte Äpfelsäuren. *R.* XII. 531.
— Asymmetrieprodukt. *R.* XII. 533.
— Drehvermögen der Stoffe, welche zu einer homologen Reihe gehören. *R.* XII. 533.
Guye, Ph. A. u. L. Chavanne, Drehvermögen der Ester der Valerian- und Glycerinsäure. *R.* XII. 533.

Haase, E., Schmelzpunktsbestimmungen. *R.* XII. 686.
Hädrich, H., Optisches Drehvermögen und elektrolytische Dissociation. XII. 476.
Hallwachs, W., Brechungsexponenten verdünnter Lösungen. *R.* XI. 132.
— siehe F. Kohlrausch.
Hamburger, H. J., Bestimmung des osmotischen Druckes mittels roter Blutkörperchen. *R.* XI. 275.
Hampe, W., Tafeln zur qualitativen chemischen Analyse. 3. Aufl. *R.* XI. 720.
Hantzsch, A. u. A. Miolati, Über den Einfluss der Alkoholradikale auf die intramolekulare Anhydrisierung von Oximidosäuren. XI. 737.
Hartmann, A., siehe C. Liebermann.
Hausser, J. u. P. Th. Müller, Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazoverbindungen. *R.* XI. 284; XII. 796.
Hecht, B., Anleitung zur Krystallberechnung. *R.* XII. 800.
de Heen, P., Wärmeausdehnung an der Trennungsfläche zweier fester Körper. *R.* XI. 838.
— Zustand der Materie, welcher durch die Unabhängigkeit vom Druck und vom spezifischen Volum charakterisiert ist. *R.* XI. 837.
Heerwagen, F., Dielektrizitätskonstanten leitender Flüssigkeiten. *R.* XI. 431.
— Temperaturkoëffizienten der Dielektrizitätskonstanten des reinen Wassers. *R.* XII. 391.
van der Heide, J. K., Doppelsalze von Kalium- und Magnesiumsulfat. XII. 416.
Heilborn, E., Kritische Koëffizienten. *R.* XI. 119.
Helff, A., Molekulargewichtsbestimmungen der Verbindungen von Phosphor mit Schwefel. XII. 196.
de Hemptinne, A., Elektrische Leitfähigkeit der Flamme und der Gase. XII. 244.
Heumann, K., Anleitung zum Experimentieren bei Vorlesungen über anorganische Chemie. 2. Aufl. *R.* XI. 718.
Heycock, C. T. u. F. H. Neville, Erniederigung des Erstarrungspunktes von Kadmium, Wismut und Blei. *R.* XI. 135.
Heydweiller, A., Hilfsbuch für die Ausführung elektrischer Messungen. *R.* XI. 718.

Hinrichs, G., Atomgewicht des Bleis von Stas. *R.* XI. 849.
— Kritische Reduktion der Fundamentalbestimmungen von Stas über das Kaliumchlorat. *R.* XI. 846.
Hjelt, E., Geschwindigkeit der Laktonbildung bei zweibasischen γ-Oxysäuren. *R.* XI. 123.
— siehe F. Wöhler.
Hofmann, K. u. G. Krüss, Einwirkung von Kohle auf Salzlösungen seltener Erden. *R.* XI. 286.
Hofmann, K. B., Spezifisches Gewicht des Titans. *R.* XII. 798.
Hohmann, C., siehe W. Nernst.
Holborn, L. u. W. Wien, Messung hoher Temperaturen. *R.* XI. 131.
Holleman, A. F., Löslichkeit sogen. unlöslicher Salze. XII. 125.
Holman, S. W., Discussion of the Precision of Measurements. *R.* XI. 718.
Hoppe-Seyler, F., Apparat zur Gewinnung der in Wasser absorbierten Gase. *R.* XI. 118.
— siehe C. Duncan.
Houllevigue, L., Maximum der Polarisation. *R.* XI. 124.
Hüfner, G., Atmung der Eier. *R.* XI. 139.
— Dissociation des Oxyhämoglobins in wässeriger Lösung. XI. 794.
Hughes, R. E., Wasser als Katalysator. *R.* XII. 396.
Humburg, O., Elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene einiger Säuren und Salze in verschiedenen Lösungsmitteln. XII. 401.

Jacobson, P., siehe V. Meyer.
Jäger, W., Reinigung des Quecksilbers. *R.* XI. 432.
— siehe D. Kreichgauer.
Jahn, H., Notiz über die latenten Verdampfungswärmen einiger organischer Verbindungen. XI. 787.
Januschke, H., Ätherdruck als einheitliche Naturkraft. *R.* XI. 706.
— Übereinstimmung der physikalischen Arbeitsgesetze. *R.* XI. 134.
Jaumann, G., Chemische Theorie auf vergleichend-physikalischer Grundlage. *R.* XI. 138.
Jkeda, K., Oxydationsgeschwindigkeit beim Phosphor. *R.* XII. 397. 682.
Joannis, A., Molekulargewichte von Natrammonium und Kalammonium. *R.* XI. 281.
— Schmelzung des Calciumkarbonats. *R.* XI. 843.
Joly, A. u. E. Leidié, Atomgewicht des Palladiums. *R.* XI. 847.
Jones, H. C., Atomgewicht von Kadmium. *R.* XI. 125.
— Bestimmung des Gefrierpunktes von verdünnten Lösungen. XII. 623.
— Bestimmung des Gefrierpunktes sehr verdünnter Salzlösungen. XI. 529.
— Gefrierpunkt sehr verdünnter Lösungen. XI. 110.
Jones, L. M., siehe T. E. Thorpe.
Joubin, P., Beziehung zwischen der Lichtgeschwindigkeit und der Grösse der Molekeln in brechenden Mitteln. *R.* XI. 845.

Kablukoff, J., siehe W. Luginin.
Kahlbaum, G. W. A. u. P. Schröter, Studien über Dampfspannkraftsmessungen. *R.* XII. 399.
Kahle, K., Elektromotorische Kraft des Clarkschen Normalelementes. *R.* XII. 688.
— Vorschriften zur Herstellung von Clarkschen Normalelementen. *R.* XII. 287.
Kastle, J. H., Zersetzung von Silber-Chloracetat. *R.* XI. 431.
Kayser, H. u. C. Runge, Spektren von Aluminium, Indium und Thallium. *R.* XI. 432.
— Ultrarote Spektren der Alkalien. *R.* XI. 432.
Keller, F. u. E. Schmidt, Atomgewicht des Palladiums. *R.* XI. 121.
Kipping, F. St., Schmelzpunkte von Verbindungen ähnlicher Konstitution. *R.* XII. 798.
— u. J. Pope, Sulfonderivate des Kampfers. *R.* XII. 797.
Kistiakowsky, Eine neue Methode zur Bestimmung der absoluten Einheiten. *R.* XII. 391.
Koch, K. R. u. A. Wüllner, Galvanische Polarisation an kleinen Elektroden. *R.* XI. 133.
Kohlrausch, F., Elektrische Widerstandsbestimmungen mit Wechselströmen. *R.* XII. 390.
— Lösungen von Natrium-Silikaten, Einfluss der Zeit auf deren Konstitution. XII. 773.
— u. W. Hallwachs, Dichtigkeit verdünnter wässeriger Lösungen. *R.* XII. 538.
— u. F. Rose, Löslichkeit einiger schwer löslicher Körper im Wasser, beurteilt aus der elektrischen Leitungsfähigkeit der Lösungen. XII. 234.
König, W., siehe L. Fletcher.

Konowalow, D., Eigenschaften der Lösungen, welche Amine mit Säuren bilden. *R.* XII. 793.
Kooij, D. M., Zersetzung des gasförmigen Phosphorwasserstoffs. XII. 155.
Krafft, F., Kurzes Lehrbuch der Chemie. Organische Chemie. *R.* XII. 400.
Kreichgauer, D. u. W. Jäger, Temperaturkoëffizienten des elektrischen Widerstandes von Quecksilber. *R.* XI. 693.
Krüss, G., Elektrolyse von Lösungen seltener Erden. *R.* XI. 284.
— Über die Erbinerde. *R.* XI. 697.
— Gadoliniterden gegen Anilin und salzsaures Anilin. *R.* XI. 286.
— Spezielle Methoden der Analyse, Anleitung zur Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie. 2. Aufl. *R.* XII. 399.
— Zeitschrift für anorganische Chemie. I. Bd. *R.* XI. 143.
— u. A. Loose, Gadoliniterden gegen Kaliumchromat. *R.* XI. 286.
— u. H. Morath, Reaktion zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden. *R.* XI. 278.
— u. F. W. Schmidt, Atomgewichtsbestimmungen von Nickel. *R.* XI. 695.
— siehe K. Hofmann.
Kummell, G., Niederschläge an der Grenze von Elektrolyten. *R.* XI. 128.
Kummer, G., Erschütterungsströme. *R.* XI. 127.
Kuenen, J. P., Messungen über die Oberfläche von van der Waals für Gemische von Kohlensäure und Chlormethyl. XI. 38.
Küster, F. W., Erstarren verdünnter Lösungen von Antimon in Zinn. XII. 508.

van Laar, J. J., Bemerkung über eine Notiz von Hans Cornelius. XI. 665.
— Theoretische Berechnung der Dampfdrucke gesättigter Dämpfe. XI. 433.
— Bestimmung des kritischen Volums. XI. 661.
— Dissociationskonstante des Wassers u. der Cyanwasserstoffsäure. XII. 742.
— Neu-Berechnung einiger vielfach gebrauchten Konstanten. XI. 439.
— Thermodynamik in der Chemie. *R.* XI. 717.
— Verhalten der thermischen und kalorischen Grössen bei der kritischen Temperatur. XI. 721.
Landauer, J., Anfänge der Lötrohranalyse. *R.* XII. 797.
Landolt, H., Dampftensionen der Fettsäuren. XI. 633.
Landolt, H., Untersuchungen über etwaige Änderungen des Gesamtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper. XII. 1.
Langbein, H., siehe F. Stohmann.
Lapraik, W., Absorptionsspektra einiger Chromverbindungen. *R.* XI. 705.
Lea, C., Bemerkungen über Silber. *R.* XI. 838.
— Natur gewisser Lösungen. *R.* XII. 680.
— Silberhemisulfat. *R.* XI. 119.
Lean, B., Verfahren zur Messung des bei Gasexplosionen entwickelten Druckes. *R.* XII. 142.
Léauté, M., Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire. *R.* XI. 853; XII. 400.
Leduc, A., Atomgewicht des Sauerstoffs. *R.* XI. 117.
— Dichte und Molekularvolum des Chlors und der Chlorwasserstoffsäure. *R.* XII. 529.
— Dichten einiger Gase; Zusammensetzung des Wassers. *R.* XII. 532.
— Dichte des Kohlenoxyds und Atomgewicht des Kohlenstoffes. *R.* XI. 845.
— Dichte, Kompressibilität und Ausdehnung des Schwefeldioxyds. *R.* XII. 534.
— Dichte des Stickoxyds. *R.* XI. 848.
— Neues System der Atomgewichte. *R.* XI. 848.
— Zusammensetzung des Wassers und Gay-Lussacs Volumgesetz. *R.* XI. 117.
Leidié, E., siehe A. Joly.
Lemoine, G., Lösungen des Eisenchlorids. *R.* XII. 529.
— Zersetzung der Oxalsäure durch Ferrisalze unter dem Einflusse der Wärme. *R.* XII. 529.
Lenard, Ph., Elektrizität der Wasserfälle. *R.* XI. 129.
Lepierre, Ch., Atomgewicht des Thalliums. *R.* XI. 849.
Lescoeur, H., Dissociation der Salzhydrate. *R.* XI. 432.
Liebermann, C., Optisches Drehungsvermögen des Zimtsäuredibromids. *R.* XI. 693.
— Theorie d. Beizfärbungen. *R.* XII. 684.
— u. H. Finkenbeiner, Optisch-aktives Zimtsäuredichlorid. *R.* XII. 685.
— u. A. Hartmann, Optisch-aktive Zimtsäuredibromide. *R.* XII. 684.
Liebermann, L. u. St. Bugarszky, Beiträge zur Theorie der wässerigen Lösungen von Salzgemischen. XII. 188.
Linebarger, C. E., Existenz von Doppelsalzen in Lösung. *R.* XII. 796.
— Hydrate d. Mangansulfats. *R.* XII. 679.
— Löslichkeit des Triphenylmethans in Benzol. *R.* XII. 679.

v. Lippmann, E. O., Chemische Kenntnisse des Plinius. *R.* XI. 119.
Lippmann, G., Farbige Spektralphotographien. *R.* XI. 278.
Lohnstein, R., Durchgang schwacher Ströme durch Elektrolytzellen. *R.* XI. 120.
v. Lommel, E., Lehrbuch der Experimentalphysik. *R.* XI. 720.
— siehe G. S. Ohm.
Loomis, E. H., Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigungen. *R.* XII. 142.
Loose, A., siehe G. Krüss.
Lucion, M., siehe W. Spring.
Lüdecking, C. und J. E. Stahr, Spezifische Wärme des flüssigen Ammoniaks. *R.* XI. 700.
Luginin, W. und J. Kablukoff, Wärmeentwickelung bei der Verbindung des Broms mit einigen ungesättigten Stoffen. *R.* XII. 532.
Luther, R., Ableitung des Mendelejeffschen Ausdehnungsgesetzes. XII. 524.
— Änderung des Gefrierdrucks bei Lösungen. XII. 526.

Mac Gregor, J., siehe P. Frankland.
Mach, E., Geschichte und Kritik des Carnotschen Wärmesatzes. *R.* XII. 397.
Magnanini, G., Einfluss der Borsäure auf die elektrische Leitfähigkeit wässerig-alkoholischer Lösungen organischer Säuren. *R.* XI. 125.
— Einfluss der Borsäure auf die elektrische Leitfähigkeit von wässerigen Lösungen organischer Säuren. *R.* XI. 281.
— Über die Hypothese der Farben der Ionen. *R.* XII. 56.
— u. P. Bentivoglio, Absorptionsspektra der Lösungen einiger Chromoxalate. *R.* XII. 795.
— — Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen von Salzen organischer Säuren bei Gegenwart von Borsäure. *R.* XII. 687.
Mahlke, A., Korrektion für den herausragenden Faden beim Thermometer. *R.* XI. 694.
Malagoli, R., Elektrolyse mit Wechselströmen. *R.* XI. 282.
Marchlewski, L., Relative Diffusionsgeschwindigkeit der Rechts- und Linksweinsäuremolekeln. *R.* XII. 798.
Marchis, L., Mischungen von Äther und Wasser. *R.* XI. 849.
Mathias, E., Kritische Dichte, korrespondierende Zustände. *R.* XI. 706.
— Kritische Dichte und Theorem der korrespondierenden Zustände. *R.* XI. 429.
Mathias, E., Durchmesser der Dichten, bezogen auf korrespondierende Drucke. *R.* XII. 395.
Matignon, C., Allgemeine Ergebnisse aus der Untersuchung der Ureïde. *R.* XI. 850.
— Mehrbasische Ureïde u. Harnsäure. *R.* XI. 698.
— Ureïde der Säuren mit 1 u. 2 Atomen Kohlenstoff. *R.* XI. 836.
Matignon, siehe Berthelot.
Meerburg, J. H., Permeabilität von Niederschlagsmembranen. XI. 446.
Melander, G., Ausdehnung der Gase bei niedrigen Drucken. *R.* XI. 131.
Menschutkin, N., Analytische Chemie. 3. Aufl. *R.* XI. 140.
Meslin, G., Gleichung von van der Waals und Beweis des Satzes von den übereinstimmenden Zuständen. *R.* XI. 847.
de Metz, G., Absolute Kompressibilität des Quecksilbers. *R.* XI. 432.
Meyer, G., siehe C. V. Boys.
Meyer, L., Grundzüge der theoretischen Chemie. 2. Aufl. *R.* XI. 286.
— Laboratoriums-Luftthermometer. *R.* XII. 686.
— Spektrophotometrische Untersuchung der Salze aromatischer Basen. Nachtrag. XI. 426.
— Vortrag der anorganischen Chemie. *R.* XII. 686.
Meyer, V. u. P. Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie. I. Bd. 2. Hälfte. 2. Abteilung. *R.* XII. 398.
— u. F. Müller, Substitution in der aliphatischen Reihe. *R.* XI. 136.
— siehe M. Bodenstein.
— siehe F. Freyer.
Meyerhoffer, W., Über ein neues Doppelsalz. *R.* XI. 136.
— Die Phasenregel und ihre Anwendungen. *R.* XII. 398.
— Kryohydratische Quintupelpunkte. *R.* XII. 394.
— Zahl der gesättigten Lösungen bei Doppelsalzsystemen. *R.* XII. 681.
Mijers, J., Konstitution des Chlorkalks. *R.* XI. 275.
Minel, P., Introduction à l'Electricité industrielle. *R.* XI. 853.
Miolati, A., siehe A. Hantzsch.
— siehe A. Werner.
Mitscherlich, A., Verbrennungspunkt. *R.* XI. 694.
Moeller, G., Molekulargewicht der Persulfate u. Permolybdate. XII. 555.
Moissan, H. u. H. Gautier, Spezifische Wärme des Bors. *R.* XII. 530.
Mollier, R., Wärmediagramm. *R.* XII. 681.

Moore, B., Geschwindigkeit der Krystallisation aus überkalteten Flüssigkeiten. XII. 545.
Morath, H., s. G. Krüss.
Mouret, G., Sadi Carnot und die Energetik. *R.* XI. 123.
Müller, F., siehe V. Meyer.
— P. Th., siehe J. Hausser.

Nasini, R., Molekularrefraktion für Strahlen von unendlich grosser Wellenlänge. XII. 762.
— u. A. Pezzolato, Verdrängung des Nikotins aus seinen Salzen. XII. 501.
Negbaur, W., Potentialdifferenzen von Ketten mit trockenen festen Elektrolyten. *R.* XI. 128.
Nernst, W., Beteiligung eines Lösungsmittels an chemischen Reaktionen. XI. 345.
— Theoretische Chemie. *R.* XI. 851.
— Osmotischer Druck in Gemischen zweier Lösungsmittel. XI. 1.
— u. C. Hohmann, Bildung der Amylester aus Säuren u. Amylen. XI. 352.
Neville, F. H., siehe C. T. Heycock.
Nickel, E., Ermittlung der räumlichen Anordnung im Molekül. XII. 275.
— Ermittlung der stereochemischen Winkelgrössen auf krystallographischem Wege. XII. 95.
— Graphochemisches Rechnen. Teil IV: XI. 265; Teil V: XI. 598; Teil VI: XII. 663.
Niemöller, F., Diffusionskoëffizienten von Flüssigkeiten. *R.* XI. 693.
Nordensjöld, A., siehe Carl Wilhelm Scheele.
Noyes, A. A., Über die Bestimmung der elektrolytischen Dissociation von Salzen mittels Löslichkeitsversuchen. XII. 162.
— Wasserstoffionabspaltung bei den sauren Salzen. XI. 495.
— u. A. Clement, Elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols. *R.* XII. 797.

Oberbeck, A., Allotropes Silber. *R.* XI. 135.
— Verhalten des allotropen Silbers. *R.* XI. 121.
— Wheatstonesche Brückenanordnung. *R.* XI. 135.
v. Obermayer, A., Zur Erinnerung an Josef Stefan. *R.* XII. 400.
Ohm, G. S. (u. E. Lommel), Gesammelte Abhandlungen. *R.* XI. 719.
Olczewski, K. u. A. Witkowski, Optische Eigenschaften des flüssigen Sauerstoffs. *R.* XI. 837.
Ormandy, W. R., siehe Th. Ewan.
Orndorff, W. R. u. J. White, Molekulargewicht von Wasserstoffsuperoxyd und von Benzoylsuperoxyd. XII. 63.
Ostwald, W., Dissociation des Wassers. XI. 521.
— Leitung der Elektrizität durch Metalle. XI. 515.
— Thermochemie der Ionen. XI. 501.
— Über den Erfinder der Methode des Schwebens. XII. 94.

Parizek, A. S. u. O. Sulc, Anwendungen des Raoultschen Gesetzes bei dem Siedepunkt der Lösungen. *R.* XII. 687.
Pawlewski, Br., Theorie der Lösungen. *R.* XII. 798.
Perkin, W. H., Magnetische Drehung der Schwefelsäure. *R.* XI. 697.
— Magnetische Drehung von Verbindungen, in welchen Acetyl oder die Ketongruppe angenommen wird. *R.* XI. 122.
— Magnetische Drehung und Brechungsvermögen des Äthylenoxyds. *R.* XII. 797.
Perot, F. L., Brechung und Zerstreuung des Lichtes in einer isomorphen Reihe von zweiaxigen Krystallen. *R.* XI. 842.
Petersen, E., Dissociationswärme einiger Säuren. XI. 174.
— Doppelhalogenverbindungen des Goldes. *R.* XI. 124.
Pezzolato, A., siehe R. Nasini.
Phookan, D., Verdampfungsgeschwindigkeit von Körpern in verschiedenen Atmosphären. *R.* XI. 695.
Pictet, R., Allgemeine Methode der chemischen Synthese. *R.* XI. 281. 842.
Pizzighelli, G., Handbuch der Photographie. 2. Aufl. Bd. III. *R.* XI. 288.
van Plaats, J. D., Atomgewichte von Stas. *R.* XII. 532.
Planck, M., Grundriss der allgemeinen Thermochemie. *R.* XII. 801.
Pope, J., siehe S. Kipping.
Preyer, W., Genetisches System der chemischen Elemente. *R.* XI. 719.
Priest, M., siehe W. A. Shenstone.
Pringsheim, E., Kirchhoffsches Gesetz und Strahlung der Gase. *R.* XII. 391.
Prud'homme, M., Bildungswärmen und Reaktionstemperaturen *R.* XI. 846.
Prytz, K., Schmelzpunkt des Eises in Berührung mit Gasen. *R.* XII. 537.
Przìwoznik, E., Monographien des Museums zur Geschichte der österreichischen Arbeit. Heft II. *R.* XI. 851.

Pulfrich, C., Messapparate für Physiker *R.* XI. 275.

Ramsay, W. u. E. Aston, Atomgewicht des Bors. *R.* XI. 696.
— [u. G. C. Schmidt], Kurzes Lehrbuch der Chemie. *R.* XI. 854.
— u. J. Shields, Molekulargewichte der Flüssigkeiten. XII. 433.
— Siedepunkt des flüssigen Stickoxyduls bei Atmosphärendruck u. sein Schmelzpunkt. *R.* XII. 795.
Raveau, C., Adiabatische Linien eines Systems aus Flüssigkeit und Dampf. *R.* XI. 136.
Rayleigh, Lord, Dichten der wichtigsten Gase. *R.* XII. 536.
Recoura, A., Chromdi- und -trischwefelsäure und Chromschwefelchromsäure. *R.* XII. 532.
Retgers, J. W., Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus. Teil VIII. XII. 583.
— Bestimmung des spezifischen Gewichts von in Wasser löslichen Salzen. III. XI. 328.
Reychler, A., Natur der Lösungen. *R.* XII. 799.
Richards, Th., W., Atomgewicht des Baryums. *R.* XI. 704.
Richarz, F., Gesetz von Dulong und Petit. *R.* XII. 683.
— Galvanische Polarisation an kleinen Elektroden. *R.* XI. 693.
— Kinetische Theorie mehratomiger Gase. *R.* XI. 697.
Richter, M. M., Benzinbrände in den chemischen Wäschereien. *R.* XII. 288.
van Rijn van Alkemade, A. C., Graphische Behandlung einiger thermodynamischen Probleme über Gleichgewichtszustände von Salzlösungen mit festen Phasen. XI. 289.
Rimbach, E., Atomgewicht des Bors. *R.* XI. 694.
— Borax als Grundlage der Alkalimetrie. *R.* XI. 695.
Rogow, M., Volumänderungen in wässerigen Lösungen. XI. 657.
Roloff, M., Studien über die Verwendbarkeit des Beckmannschen Siedeapparates. XI. 7.
Röntgen, W. C., Reine Wasser- und Quecksilberoberflächen. *R.* XI. 117.
Roozeboom, H. W. B., Gleichgewichte von Lösungen zweier oder dreier Bestandteile mit festen Phasen. XII. 359.
Rose, F., siehe F. Kohlrausch.
Rosenfeld, M., Leitfaden der anorganischen Chemie. *R.* XI. 142.
Rowland, H. A., Tafel von Normalwellenlängen. *R.* XII. 680.
Runge, C., siehe H. Kayser.
Ruoss, H., Bestimmung des Brechungsexponenten für Flüssigkeiten. *R.* XI. 697.

Sachse, H., Deutung der Affinität. XI. 185.
Sakurai, J., Abänderung der Beckmannschen Siedemethode. *R.* XI. 696; XII. 682.
— Temperatur des Dampfes aus einer siedenden Salzlösung. *R.* XII. 682.
Sanford, F., Abänderung des Ohmschen Gesetzes. *R.* XI. 431.
Saxén, U., Reziprozität der elektrischen Endosmose und der Strömungsströme. *R.* XI. 130.
Schall, C., Studien mit dem Beckmannschen Siedeapparat. XII. 145.
Scheel, K., Ausdehnung des Wassers mit der Temperatur. *R.* XI. 130.
Scheele, Carl Wilhelm, Nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen. Herausgegeben von A. Nordensjöld. *R.* XI. 287.
Schmidt, E., siehe F. Keller.
Schmidt, F. W., siehe G. Krüss.
Schmidt, G. C., siehe W. Ramsay.
Schmidt, K. E. F., siehe K. Alt.
Schneider, E. A., Kolloidales Silber. *R.* XI. 126.
Schönrock, O., Über die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene in Flüssigkeiten und Salzlösungen. XI. 753.
Schreinemakers, F. A. H., Graphische Ableitungen aus den Lösungs-Isothermen eines Doppelsalzes und mögliche Formen der Umwandlungskurve. XI. 75.
— Theoretische und experimentelle Untersuchung über kryohydratische Temperaturen bei Systemen von zwei Salzen. XII. 73.
Schröder, Iw., Abhängigkeit der Löslichkeit eines festen Körpers von seiner Schmelztemperatur. XI. 449.
Schroeder van der Kolk, J. L. C., Zur Kenntnis der Mischkrystalle von Salmiak und Eisenchlorid. XI. 167.
Schröter, P., siehe G. W. A. Kahlbaum.
Schüz, L., Spezifische Wärme von leicht schmelzbaren Legierungen. *R.* XI. 121.
Schwarz, W., Umkehrbare Umwandlungen polymorpher Körper. *R.* XII. 393.
Scott, A., Über die Zusammensetzung des Wassers dem Volum nach. XI. 832.

Seelig, Ed., Molekularkräfte. 2. Aufl. *R.* XII. 539.
— Organische Reaktionen und Reagentien. *R.* XI. 143.
Shenstone, W. A. u. M. Priest, Bildung des Ozons aus Sauerstoff. *R.* XII. 795.
Shields, J., Hydrolyse in wässerigen Salzlösungen. XII. 167.
— siehe W. Ramsay.
Siebert, G., siehe M. Berthelot
Snow, B. W., Ultrarotes Emissionsspektrum der Alkalien. *R.* XI. 119.
Sollas, W. J., Über das Gesetz von Gladstone und Dale als optische Sonde. *R.* XI. 706.
Spraul, A., Massanalytische Arbeiten im Fabrik-Laboratorium. *R.* XII. 801.
Spring, W. u. M. Lucion, Entwässerung des Kupferoxydhydrates. *R.* XI. 118.
Squire, G. O., Elektrochemische Wirkungen der Magnetisierung. *R.* XII. 395.
van de Stadt, H. J., Oxydationsgeschwindigkeit bei Phosphorwasserstoff. XII. 322.
Stahr, J. E., siehe C. Lüdecking.
Stoel, L. M. J., Innere Reibung der Flüssigkeiten zwischen dem Siedepunkte und dem kritischen Zustand. *R.* XI. 126.
Stohmann F. u. H. Langbein, Kalorimetrische Untersuchungen. 28. Abhandl. *R.* XI. 839.
Stoletow, A. G., Kritischer Zustand der Körper. *R.* XI. 277.
Stracciati, E., siehe A. Bartoli.
Streintz, F., Theorie des Sekundärelementes. *R.* XII. 679.
von Strombeck, H., Spezifische Wärme von Kochsalzlösungen. *R.* XI. 139.
Sutherland, W., Gesetz der Molekularkraft. *R.* XI. 838.

Tammann, G., Binnendrucke in Lösungen. XI. 676.
— Molekulargewicht des Wasserstoffsuperoxydes. XII. 431.
Thiele, E., Dampfdichtebestimmungen von Jod in verschiedenen Atmosphären. *R.* XI. 278.
Thomas, G. L., siehe S. Young.
Thorpe, T. E., Rede zu Kopps Gedächtnis. *R.* XII. 795.
— Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten. *R.* XI. 840.
— u. L. M. Jones, Wärmeausdehnung und spezifische Volume einiger Paraffine und ihrer Abkömmlinge. *R.* XI. 840.
Threlfall, R., Elektrische Eigenschaften reiner Stoffe. I: Stickstoff und Versuche, ihn zu kondensieren. *R.* XI. 430.
Thugutt, St. J., Abweichungen von den Gasgesetzen der Lösungen. *R.* XI. 704.
Tollens, B., Birotation des Traubenzuckers. *R.* XII. 799.
Trapesonzjanz, Ch., Molekularrefraktion Stickstoff enthaltender Substanzen. *R.* XII. 683.
Traube, H., Drehung der Polarisationsebene des Lichtes im geschmolzenen und im krystallisierten Matikokampfer. *R.* XII. 688.
— Konstitution des Wasserstoffhyperoxyds und Ozons. *R.* XII. 684.
— Über die bei der freiwilligen Oxydation des Zinks entstehenden Wasserstoffsuperoxydmengen. *R.* XII. 683.
Tsuruta, R., Verdampfungswärme flüssigen Chlorwasserstoffs. *R.* XII. 680.
Tutton, A. E., Zusammenhang zwischen den Winkelgrössen isomorpher Krystalle und dem Atomgewicht der enthaltenen Metalle. *R.* XI. 841.

Valenta, E., siehe J. M. Eder.
Vater, H., Einfluss der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumkarbonats. Teil I. *R.* XII. 792.
Veley, H. V., Bildung und Zersetzung der salpetrigen Säure. *R.* XII. 140.
— Trägheit des Ätzkalks. *R.* XII. 793.
Vernon, H. M., Dissociation der Elektrolyte in Lösung nach kolorimetrischen Bestimmungen. *R.* XII. 141.
— Reaktion der Ferrisalze mit Sulfocyanaten. *R.* XII. 142.
Vicentini, G., Elektrischer Widerstand von Kontakten. *R.* XII. 396.
— Lichterscheinungen von Leitern; Fortpflanzung der Elektrizität durch die Luft. *R.* XII. 396.
— u. C. Cattaneo, Elektrischer Widerstand von Blei und Kadmiumamalgam etc. *R.* XII. 396.
Vignon, L., Thermochemische Untersuchung einiger organischer Verbindungen. *R.* XI. 278.
Violle, J., Temperatur des elektrischen Lichtbogens. *R.* XI. 846.
Vizès, M., Elektrometrische Untersuchung des sauren Kaliumtriplatohexanitrits. *R.* XI. 848.

Wagner, J., Über die Farbe der Ionen. XII. 314.
Wakeman, A. J., Verhalten einiger Elektrolyte in nichthomogenem Lösungsmittel. XI. 49.

Walden, P., Vermeinte optische Aktivität der Chlorfumarsäure. *R.* XI. 694.
— siehe C. A. Bischoff.
Walker, J., Dissociationskonstanten organischer Säuren. *R.* XI. 127.
— Elektrolyse von Natrium-*o*-Äthylkamphorat. *R.* XII. 392.
— Methylester der Kampfersäure. *R.* XI. 286.
— siehe L. Dobbin.
Wallach, O., Kampfer- u. Fenchonreihe. *R.* XI. 128.
Walter, B., Brechungsexponenten des Wassers. *R.* XI. 129.
Weigle, A., Spektrophotometrische Untersuchung der Salze aromatischer Basen. XI. 227.
Werner, A. u. A. Miolati, Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XII. 35.
Wesendonk, K., Elektrizitätserregung bei Reibung von Gasen an Metallen. *R.* XI. 693.
Whetham, W. C. D., Ionen-Geschwindigkeiten. XI. 220.
White, J., siehe W. R. Orndorff.
Wiechmann, F. G., Lecture-Note on Theoretical Chemistry. *R.* XII. 144.
Wiedemann, E. u. H. Ebert, Physikalisches Praktikum. 2. Aufl. *R.* XI. 854.
— u. G. Wiedemann, Annalen der Physik und Chemie. N. F. Bd. 50. *R.* XII. 802.
Wiedemann, G., Die Lehre von der Elektrizität. 2. Aufl. 1. Bd. *R.* XI. 853.
Wien, W., Beziehung der Strahlung schwarzer Körper zum zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie. *R.* XI. 850.
— Obere Grenze der Wellenlängen, welche in der Wärmestrahlung fester Körper vorkommen können. *R.* XII. 793.
Wiener, O., Darstellung gekrümmter Lichtstrahlen und Verwertung derselben zur Untersuchung der Diffusion und Wärmeleitung. *R.* XII. 794.
— siehe L. Holborn.
Wijs, J. J. A., Dissociation des Wassers. XI. 492; 2. Mitteilung. XII. 514.
Wildermann, M., Nichtelektrolytische Dissociation in Lösungen. *R.* XII. 793.
Wildermann, M., Cyklische Gleichgewichte. XI. 407.
Windisch, K., Bestimmung des Molekulargewichts. *R.* X. 142.
Winkler, Cl., Vermeintliche Zerlegbarkeit von Nickel und Kobalt und die Atomgewichte dieser Metalle. *R.* XII. 393.
Wislicenus, J., Bromadditionsprodukte der Angelikasäure und der Tiglinsäure. *R.* XI. 276.
Witkowski, A., siehe K. Olczewski.
Wittwer, W. C., Grundzüge der Molekularphysik. 2. Aufl. *R.* XI. 141.
Wöhler, F. (u. E. Hjelt), Französische Chemiker vor sechzig Jahren. *R.* XI. 700.
Wüllner, A., siehe K. R. Koch.

Young, S., Bestimmung des kritischen Volums. *R.* XI. 285.
— Siedepunkt verschiedener Flüssigkeiten unter gleichem Druck. *R.* XI. 285.
— u. G. L. Thomas, Bestimmung der kritischen Dichte. *R.* XI. 285.

Zahn, G. H., Vorgänge an der Übergangsstelle eines elektrischen Stromes zwischen verschieden konzentrierten Lösungen. *R.* XII. 682.
v. Zakrzevski, J., Spezifisches Gewicht und Schmelzwärme des Eises. *R.* XI. 131.
Zecchini, F., Atomrefraktionen der Elemente in Beziehung auf das gelbe Natriumlicht. XII. 500.
— Brechungsvermögen des Phosphors. XII. 504. 506.
— Anomale Vermehrung im Brechungsvermögen. XII. 771.
Zecchini, J., Molekulargewicht d. Metaldehyds. XII. 499.
Zehnder, L., Hochspannungsakkumulator. *R.* XII. 684.
Zengelis, K., Elektromotorische Kräfte unlöslicher und komplexer Salze. XII. 298.
Zsigmondy, R., Diathermanität wässeriger Eisenoxydulsalzlösungen. *R.* XII. 684.

Sach-Register zu Band XI und XII.

Abhandlungen, gesammelte v. G. S. Ohm. XI. 719.
Absorbierte Gase in Wasser, Apparat zur Gewinnung ders. XI. 118.
Absorptionsspektra einiger Chromverbindungen XI. 705.
— der Lösungen einiger Chromoxalate XII. 795.
Acetate schwacher Basen XII. 507.
Adiabatische Linien eines Systems aus Flüssigkeit und Dampf XI. 136.
Affinität, Deutung ders. XI. 185.
Affinitätsgrössen aromatischer Amidosulfonsäuren XI. 608.
Aichung von chemischen Messgeräten XII. 540.
Akkumulatoren XI. 852.
Alkalimetrie, Borax als Grundlage ders. XI. 695.
Aluminate, alkalische, Zersetzung ders. XI. 848.
Amidosulfonsäuren, aromatische, Affinitätsgrössen ders. XI. 608.
Ammoniak, flüssiger, spezifische Wärme dess. XI. 700.
Amylester, Bildung ders. aus Säuren u. Amylen XI. 352.
Analyse, qualitative chemische, Tafeln zu ders. 3. Aufl. XI. 720.
Analytische Chemie XI. 140.
Angelikasäure und Tiglinsäure, Bromadditionsprodukte ders. XI. 276.
Anhydrisierung, intramolekulare, von Oximidosäuren, über den Einfluss der Alkoholradikale auf dies. XI. 737.
Annalen der Physik und Chemie, N. F. Bd. 50.
Anorganische Chemie, Leitfaden ders. XI. 142.
— Vortrag ders. XII. 686.
— Zeitschrift für, I. Band XI. 143.
Äpfelsäuren, substituierte XII. 531.
Arbeitsgesetze, physikalische, Übereinstimmung ders. XI. 134.
Aromatische Basen, spektrophotometrische Untersuchung der Salze ders. XI. 227.
— Nachtrag XI. 426.
Arragonit, Bildungswärme dess. XI. 849.
Asymmetrieprodukt XII. 533.
Äther, Mischungen mit Wasser XI. 849.
Ätherdruck als einheitliche Naturkraft XI. 706.
Atmung der Eier XI. 139.
Atomgewichte, neues System ders. XI. 848.
— von Stas XII. 532.
Atomgewichtsbestimmungen XI. 695.
Atomrefraktion des Bors XII. 764.
Atomrefraktionen der Elemente in Beziehung auf das gelbe Natriumlicht XII. 500.
Ätzkalk, Trägheit dess. XII. 793.
Ausdehnung der Flüssigkeiten XI. 838.
— bei höheren Temperaturen XI. 132.
Ausdehnung der Gase XI. 280.
Ausdehnungsgesetz, Mendelejeffsches, eine Ableitung dess. XII. 524.
Ausdehnungsgesetze der Flüssigkeiten XI. 845. 846.

Baryum, Atomgewicht dess. XI. 704.
Beizfärbungen, Theorie ders. XII. 684.
Bemerkung über eine Notiz von Hans Cornelius XI. 665.
Benzinbrände in den chemischen Wäschereien XII. 288.
Benzol XI. 138.
Benzoylsuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd, Molekulargewicht ders. XII. 63.
Bildungswärme des Arragonits XI. 849.
— einiger Indigoabkömmlinge XII. 534.
Bildungswärmen und Reaktionstemperaturen XI. 846.
Binnendrucke in Lösungen XI. 676.
Birotation des Traubenzuckers XII. 799.
Blei, Atomgewicht dess. XI. 849.
Bor, Atomgewicht dess. XI. 694. 696.
— spezifische Wärme dess. XII. 530.
Borsäure, Einfluss ders. auf die elektrische Leitfähigkeit wässerig-alkoholischer Lösungen organischer Säuren XI. 125.
— Einfluss ders. auf die elektrische Leitfähigkeit von wässerigen Lösungen organischer Säuren XI. 281.
Borverbindungen, einige, Molekularvolumen ders. XII. 768.
Brechungsexponenten für Flüssigkeiten, Bestimmung ders. XI. 697.

Brechungsexponenten verdünnter Lösungen XI. 132.
Brechungsvermögen, anomale Vermehrung XII. 771.
— des Phosphors XII. 504. 506.
Brom, Wärmeentwickelung bei Verbindung dess. mit einigen ungesättigten Stoffen XII. 532.

Calciumkarbonat, Einfluss der Lösungsgenossen auf die Krystallisation dess. XII. 792.
— Schmelzung dess. XI. 280. 845. 843.
Chemical Theory for Beginners XI. 140.
Chemie, anorganische, Handbuch ders., III. Bd. XII. 144.
Chemiker, französische, vor sechzig Jahren XI. 700.
Chemiker-Kalender für 1893 XI. 141.
Chemische Theorie auf vergleichend-physikalischer Grundlage XI. 138.
Chlor- und Chlorwasserstoffsäure, Dichte und Molekularvolum XII. 529.
Chlorhaltige Verbindungen, Verbrennungswärme ders. XI. 850.
Chlorkalk, Konstitution dess. XI. 275.
Chlorverbindungen, verschiedene, Verbrennungswärme ders. XI. 278.
Chlorwasserstoff, flüssiger, Verdampfungswärme dess. XII. 680.
Chlorwasserstoffsäure, Einwirkung ders. auf Äthylalkohol XII. 751.
— und Chlor, Dichte und Molekularvolum XII. 529.
Chromdi- und -trischwefelsäure und die Chromschwefelchromsäure XII. 532.

Dämpfe, gesättigte, Dichtigkeit ders. XI. 132.
— thermische Eigenschaften ders. XI. 120; 277.
Dampfdruck, theoretische Erklärung des Gesetzes von Raoult über die Verminderung dess. XI. 124.
— von Lösungen, Messungen dess. XI. 119.
Dampfdrucke gesättigter Dämpfe, theoretische Berechnung ders. XI. 433.
Dampfspannkraftsmessungen, Studien über dies. XII. 399.
Dampftensionen der Fettsäuren XI. 633.
— der Lösungen flüchtiger Stoffe XI. 12.
Diazoverbindungen, Zersetzungsgeschwindigkeit ders. XI. 284; XII. 796.
Dichtemaximum des Wassers, Verschiebung der Temperatur dess. durch den Druck XII. 530.
— wässeriger Lösungen XI. 279.
Dichten, Durchmesser ders., bezogen auf korrespondierende Drucke XII. 395.
Dichtigkeit verdünnter wässeriger Lösungen XII. 538.
Dielektrika, elektrolytische Theorie ders. XI. 286.
— vom Standpunkt der mechanischen Wärmetheorie XI. 695.
Dielektrizitätskonstanten leitender Flüssigkeiten XI. 431.
— des reinen Wassers, Temperaturkoëffizienten ders. XII. 391.
Diffusion in wässerigen Salzlösungen XI. 248.
— von Sauerstoff und Stickstoff in Wasser XI. 118.
— u. Wärmeleitung, Darstellung gekrümmter Lichtstrahlen und Verwertung ders. zur Untersuchung ders. XII. 794.
Diffusionsgeschwindigkeit, relative, der Rechts- und Linksweinsäuremolekeln XII. 798.
Diffusionskoëffizienten von Flüssigkeiten XI. 693.
Dimensionen der absoluten Temperatur XII. 530.
Dipropargyl XI. 138.
Dispersion und Refraktion, molekulare, Bestimmungen ders. XI. 840.
Dissociation des Baryumdioxyds XI. 279.
— des Calciumplumbats XII. 535.
— der Elektrolyte in Lösung nach kalorimetrischen Bestimmungen XII. 141.
— nichtelektrische in Lösungen XII. 798.
— des Oxyhämoglobins in wässeriger Lösung XI. 794.
— der Salzhydrate XI. 432.
— in Systemen, welche ein Gemenge vollkommener Gase enthalten XI. 117.
— des Wassers XI. 492. 521. 829. XII. 514.
Dissociationskonstante des Wassers und der Cyanwasserstoffsäure XII. 742.
Dissociationskonstanten organischer Säuren XI. 127.
Dissociationswärme einiger Säuren XI. 174.
Doppelsalz, ein neues XI. 136.
Doppelsalze, graphische Ableitungen aus den Lösungs-Isothermen ders. XI. 75.
— Existenz ders. in Lösung XII. 796.
— von Kalium- und Magnesiumsulfat XII. 416.
Drehung der Polarisationsebene des Lichtes im geschmolzenen und im krystallisierten Matikokampfer XII. 688.
— spezifische, aktiver Säuren, Einfluss des Metalls auf dies. XI. 841.
Drehungsvermögen, optisches, d. Zimmtsäuredibromids XI. 693.

Drehungsvermögen, optisches, homologer und isomerer Terpenderivate XII. 723.
Drehvermögen, optisches und elektrolytische Dissociation XII. 476.
— von Abkömmlingen der Chinasäure XII. 535.
— der Ester, der Valerian- u. Glycerinsäure XII. 533.
— der Flüssigkeiten, Wirkung d. Temperatur auf dass. XI. 848; XII. 398.
— der Salze der Diamine XI. 280.
— der Stoffe, welche zu einer homologen Reihe gehören XII. 533.
Druckkoëffizient XI. 845.
Druckkoëffizienten XI. 846.
Dulong und Petit'sches Gesetz. XII. 683.

Einheiten, absolute, eine neue Methode zur Bestimmung ders. XII. 391.
Eis, spezifisches Gewicht und Schmelzwärme dess. XI. 131.
Eisenchlorid, Lösungen dess. XII. 529.
Eisenoxydulsalzlösungen, wässerige, Diathermanität ders. XII. 684.
Eisensalmiakwürfel XII. 583.
Elastizität und Ausdehnung der Flüssigkeiten bis zu sehr hohen Drucken XII. 395.
Electricité industrielle, introduction XI. 853.
Elektrische Eigenschaften reiner Stoffe XI. 430.
— Leitfähigkeit der Flamme und der Gase XII. 244.
— Leitfähigkeit der Lösungen von Salzen organischer Säuren bei Gegenwart von Borsäure XII. 687.
Elektrischer Leitungswiderstand der tierischen Gewebe XI. 694.
— Lichtbogen, Temperatur dess. XI. 846.
Elektrische Masseinheiten, gesetzliche Bestimmungen über dies. XI. 707.
— Messungen, Hilfsbuch für die Ausführung ders. XI. 718.
Elektrischer Strom zwischen verschieden konzentrierten Lösungen, Vorgänge an der Übergangsstelle dess. XII. 682.
— Wärmetransport in Elektrolyten XII. 534.
— Widerstand von Blei und Kadmiumamalgam XII. 396.
— Widerstand von Kontakten XII. 396.
— Widerstand des Quecksilbers, Änderung dess. mit der Temperatur XI. 847.
— Widerstand von Quecksilber, Temperaturkoëffizienten dess. XI. 693.
Elektrizität, Fortpflanzung ders. durch die Luft XII. 396.
Elektrizität, Lehre von ders. (v. G. Wiedemann) 2. Aufl. I. Bd. XI. 853.
— Leitung ders. durch Metalle XI. 515.
— der Wasserfälle XI. 129.
Elektrizitätserregung bei Reibung von Gasen an Metallen XI. 693.
Elektrochemische Wirkungen der Magnetisierung XII. 395.
Elektrolyse von Alkalisalzen XI. 805.
— von Lösungen seltener Erden XI. 284.
— von Natrium-*o*-Äthylkamphorat XII. 392.
— mit Wechselströmen XI. 282.
Elektrolyte, Niederschläge an der Grenze ders. XI. 128.
— Verhalten in nichthomogenem Lösungsmittel XI. 49.
Elektrolytische Dissociation von Salzen, Bestimmung ders. mittels Löslichkeitsversuchen XI. 391; XII. 162.
— Dissociation und optisches Drehvermögen XII. 476.
— Metalltrennungen, Bedeutung d. elektromotorischen Kraft für dies. XII. 97.
— Reduktion aromatischer Nitrokörper XII. 798.
— Zellen unter dem Einflusse der Centrifugalkraft XII. 143.
Elektrolytzellen, Durchgang schwacher Ströme durch dies. XI. 120.
Elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene in Flüssigkeiten u. Salzlösungen XI. 753.
— Drehung der Polarisationsebene einiger Säuren und Salze in verschiedenen Lösungsmitteln XII. 401.
Elektrometrische Analyse XI. 466.
Elektromotorische Kräfte d. Polarisation II XII. 333.
— Kräfte, abnorme, des Quecksilbers, XI. 552.
— Kräfte zwischen verschieden gekrümmten Quecksilberelektroden XI. 122.
— Kräfte unlöslicher und komplexer Salze XII. 298.
— Untersuchung des sauren Kaliumtriplatohexanitrits XI. 848.
Elemente, chemische, genetisches System ders. XI. 719.
Emissionsspektrum der Alkalien, ultrarote XI. 119.
— der Ammoniak-Oxygenflamme XI. 700.
Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire XI. 853; XII. 400.
Endosmose, elektrische und Strömungsströme, Reziprozität ders. XI. 130.
Energetik, drittes Prinzip ders. XII. 534.
— die, und Sadi Carnot XI. 123.
Energie, strahlende XI. 133. 695.

Energien der fortschreitenden und inneren Bewegung der Gasmoleküle, über die Notiz des Herrn Hans Cornelius bezüglich des Verhältnisses ders. XI. 751.
Entzündungstemperaturen explos. Gasgemische XI. 28.
Erbinerde XI. 697.
Erschütterungsströme XI. 127.
Erstarren verdünnter Lösungen von Antimon in Zinn XII. 508.
Erstarrungspunkt von Kadmium, Wismut und Blei, Erniedrigung dess. XI. 135.
Experimentalphysik, Lehrbuch ders. XI. 720.
Experimentieren bei Vorlesungen über anorganische Chemie, Anleitung dazu, XI. 718.
Experiments upon Magnesia alba, Quick-Lime and other Alcaline Substances XI. 852.
Explosionsgeschwindigkeit in Gasen XII. 141.

Farben, Entstehung ders. XI. 851.
Farbe der Ionen XII. 314.
Farben der Ionen, Hypothese von ders. XII. 56.
Färbung, künstliche, von Krystallen XII. 600.
Ferrisalze, Reaktion ders. mit Sulfocyanaten XII. 142.
— Reaktion zwischen dens. und löslichen Rhodaniden XI. 278.
Flüchtige Stoffe, Dampftensionen der Lösungen ders. XI. 12.
Flüssigkeiten, Elastizität und Ausdehnung ders. bis zu sehr hohen Drucken XII. 395.
— Molekulargewichte ders. XII. 433.
— und Gase, Theorie ders. XII. 670.

Gadoliniterden gegen Anilin und salzsaures Anilin XI. 286.
— gegen Kaliumchromat XI. 286.
Gase, Ausdehnung ders. bei niedrigen Drucken XI. 131.
— Dichte ders. XII. 532.
— Dichten der wichtigsten XII. 536.
— verdünnte, Trennung und Schichtung ders. unter dem Einflusse der elektrischen Entladung XI. 839.
— Verhältnis der Energien der fortschreitenden Bewegung der Moleküle und der inneren Molekularbewegung ders. XI. 403.
— und Flüssigkeiten, Theorie ders. XII. 670.
Gasexplosionen, Verfahren zur Messung des bei dens. entwickelten Druckes. XII. 142.
Gefrierdruck, Änderung dess. bei Lösungen XII. 526.
Gefrierpunkt sehr verdünnter Lösungen XI. 110.
— von verdünnten Lösungen, Bestimmung dess. XII. 623.
Gefrierpunktserniedrigungen, Bestimmung ders. XII. 142.
Gekrümmte Lichtstrahlen, Darstellung und Verwertung ders. zur Untersuchung der Diffusion und Wärmeleitung XII. 794.
Gemische zweier Lösungsmittel, osmotischer Druck in dens. XI. 1.
Gesamtgewicht chemisch sich umsetzender Körper, Untersuchungen über etwaige Änderungen dess. XII. 1.
Glas, chemisches Verhalten dess. XI. 120.
Gleichgewicht, Verschiebung dess. XI. 850.
Gleichgewichte, cyklische XI. 407.
— von Lösungen zweier oder dreier Bestandteile mit festen Phasen. XII. 359.
Gleichgewichtszustände, chemische, Studien über dies. XI. 668; XII. 223.
— labile, von Salzlösungen XI. 645.
— von Salzlösungen mit festen Phasen, graphische Behandlung einiger thermodynamischen Probleme über dies. XI. 289.
Gleichung von van der Waals XI. 847.
Glycerinsäure, aktive und inaktive, Ester ders. XII. 796.
— Salze ders. XI. 841.
Glyoxylsäure XI. 278.
Gold, Doppelhalogenverbindungen dess. XI. 124.
Goniometer mit zwei Kreisen XII. 688.
Graphische Behandlung einiger thermodynamischen Probleme über Gleichgewichtszustände von Salzlösungen mit festen Phasen XI. 289.
Graphochemisches Rechnen. Teil IV: XI. 265; Teil V: XI. 598; Teil VI: XII. 663.
Grundzüge der theoretischen Chemie. 2. Aufl. XI. 286.

Handbuch der anorganischen Chemie. Bd. III XII. 144.
Harnsäure, Verbrennungswärme ders. XI. 698.
Hauptsatz der Wärmetheorie, zweiter, Beziehung der Strahlung schwarzer Körper zu dems. XI. 850.
Hochspannungsakkumulator XII. 684.

Hydrolyse in wässerigen Salzlösungen XII. 167.

Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik für 1893 XI. 853.
Jod, Dampfdichtebestimmungen dess. in verschiedenen Atmosphären XI. 278.
Jodwasserstoffgas, Zersetzung dess. in der Hitze XII. 392.

Indicatrix, optische XII. 800.
Ionen, Farbe ders. XII. 314.
— Geschwindigkeiten ders. XI. 220.
— Hypothese von der Farbe ders. XII. 56.
— Thermochemie ders. XI. 501.
Isomerie-Erscheinungen, eigentümliche XII. 564.
Isomorphe Krystalle, Zusammenhang zwischen den Winkelgrössen ders. und dem Atomgewicht der enthaltenen Metalle XI. 841.
— Reihe von zweiaxigen Krystallen, Brechung und Zerstreuung des Lichtes in ders. XI. 842.
Isomorphismus, Beiträge zur Kenntnis dess. Teil VIII: XII. 583.
Isothermen, Gestalt ders. bei Flüssigkeiten und Gasen XI. 838.
Isotherme Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeiten und Gase XI. 705.
Isothermenflächen von Salzlösungen XI. 145.

Kadmium, Atomgewicht dess. XI. 125.
Kalammonium und Natrammonium, Molekulargewichte ders. XI. 281.
Kalorimetrische Messungen, Kampfer und sein Gebrauch als Hilfsstoff bei dens. XI. 836.
— Untersuchungen XI. 839.
Kampfer und sein Gebrauch als Hilfsstoff bei kalorimetrischen Messungen XI. 836.
— Sulfonderivate dess. XII. 797.
Kampfer- und Fenchonreihe XI. 128.
Kampfersäure, Methylester ders. XI. 286.
Katalytische Wirkung XI. 123.
Kinetik, chemische, einfacher Versuch dazu XII. 682.
Kinetische Theorie mehratomiger Gase XI. 697.
Kirchhoffsches Gesetz und Strahlung der Gase XII. 391.
Kobalt und Nickel und die Atomgewichte dieser Metalle, vermeintliche Zerlegbarkeit XII. 393.
Kochsalzlösungen, spezifische Wärme ders. XI. 139.
Kohlenoxyd, Dichte dess. XI. 845.
Kohlenstoff, Atomgewicht dess. XI. 845.
— spezifische Wärme dess. XII. 530.
— u. Silicium, Emissionsspektrum XII. 797.
Kohlenwasserstoffe, wichtigste, Verbrennungswärme ders. XII 531.
Kolorimetrische Bestimmungen, Dissociation der Elektrolyte in Lösung nach dens. XII. 141.
Komplexe Säuren XI. 695.
— Beiträge zur Kenntnis ders. XII. 392.
Kompressibilität von Flüssigkeiten und festen Körpern XI. 282.
Konstanten, einige vielfach gebrauchte, Neuberechnung ders. XI. 439.
Konstitution anorganischer Verbindungen, Beiträge zu ders. 1. Abhandl. XII. 35.
Kopp, Rede zu seinem Gedächtnis XII. 795.
Korrektion für den herausragenden Faden XII. 679.
Korrespondierende Zustände XI. 705. 706.
Kritische Dichte XI. 706.
— — Bestimmung ders. XI. 285.
— — und das Theorem der korrespondierenden Zustände XI. 429.
— Grössen einiger organischen Verbindungen XI. 577.
— Koëffizienten XI. 119.
Kritischer Punkt, Einfluss der Schwere auf die Flüssigkeiten bei dems. XI. 280.
Kritische Reduktion der Fundamentalbestimmungen von Stas über das Kaliumchlorat XI. 846.
— Temperatur, Bemerkung über dies. XI. 137.
— — Verhalten der thermischen und kalorischen Grössen bei ders. XI. 721.
Kritisches Volum, Bestimmung dess. XI. 285. 661.
Kritischer Zustand der Körper XI. 277.
Kryohydratische Quintupelpunkte XII. 394.
— Temperaturen bei Systemen von zwei Salzen, theoretische und experimentelle Untersuchung über dies. XII. 73.
Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol XII. 689.
Krystalle, künstliche Färbung ders. XII. 600.
Krystallberechnung, Anleitung zu ders. XII. 800.
Krystallformen, Übersichtstabelle der 32 Abteilungen ders. XI. 144.
Krystallisation aus überkalteten Flüssigkeiten, Geschwindigkeit ders. XII. 545.
Kupferoxydhydrat, Entwässerung dess. XI. 118.

Laboratoriums - Luftthermometer XII. 686.
Laktonbildung, Geschwindigkeit ders. bei zweibasischen γ-Oxysäuren XI. 123.
Legierungen, leicht schmelzbare, spezifische Wärme ders. XI. 121.
Lehrbuch, kurzes, der Chemie [von W. Ramsay] XI. 854.
— kurzes, der Chemie. Organische Chemie [von F. Krafft] XII. 400.
— der organischen Chemie. I. Band, 2. Hälfte, 2. Abtlg. (von V. Meyer u. P. Jacobson) XII. 398.
Lichterscheinungen von Leitern XII. 396.
Lichtgeschwindigkeit, Beziehung zwischen ders. u. der Grösse der Molekeln in brechenden Mitteln XI. 845.
Löslichkeit eines festen Körpers, Abhängigkeit ders. von seiner Schmelztemperatur XI. 449.
— einiger schwer löslicher Körper im Wasser, beurteilt aus der elektrischen Leitungsfähigkeit der Lösungen XII. 234.
— von Mischkrystallen XII. 657.
— sogenannter unlöslicher Salze XII. 125.
Löslichkeitsversuche, Bestimmung der elektrolytischen Dissociation von Salzen mittels ders. XII. 162.
Lösungen, Abweichungen von den Gasgesetzen ders. XI. 704.
— verdünnte, Brechungsexponenten ders. XI. 132.
— verdünnte wässerige, Dichtigkeit ders. XII. 538.
— Eigenschaften ders., welche Amine mit Säuren bilden XII. 793.
— gewisse, Natur ders. XII. 680, 799.
— Theorie ders. XII. 798.
— wässerige, von Salzgemischen, Theorie ders. XII. 188.
— gesättigte, Zahl ders. bei Doppelsalzsystemen XII. 681.
Lösungsgenossen, Einfluss ders. auf die Krystallisation des Calciumkarbonats. I. XII. 792.
Lösungs-Isothermen eines Doppelsalzes, graphische Ableitungen aus denselb. XI. 75.
Lösungsmittel, Beteiligung an chemischen Reaktionen XI. 345.
Lötrohranalyse, Anfänge ders. XII. 797.
Lötrohrbeschläge auf Glas XII. 537.

Magnetische Drehung der Schwefelsäure XI. 697.
— Drehung von Verbindungen, in welchen Acetyl oder die Ketongruppe angenommen wird XI. 122.
Magnetische Drehung und Brechungsvermögen des Äthylenoxyds XII. 797.
Mangansulfat, Hydrate dess. XII. 679.
Magnetisierung, elektrochemische Wirkungen ders. XII. 395.
Massanalytische Arbeiten im Fabrik-Laboratorium XII. 801.
Materie, Zustand ders., welcher durch die Unabhängigkeit vom Druck und vom spezifischen Volum charakterisiert ist XI. 837.
Messapparate für Physiker XI. 275.
Messgeräte, chemische, Aichung ders. XII. 540.
Metaldehyd, Molekulargewicht desselb. XII. 499.
Metalle, welche zur Konstruktion von Normalmassstäben geeignet sind XII. 390.
Minimumproblem in der Lehre von der Symmetrie XII. 287.
Mischkrystalle, Löslichkeit ders. XII. 657.
— von Salmiak und Eisenchlorid, zur Kenntnis ders. XI. 167.
Molekulardruck, Bemerkung über dens. XII. 280.
Molekulargewicht, Bestimmung desselb. XI. 142.
— der Flüssigkeiten XII. 433.
— der Persulfate u. Permolybdate XII. 555.
Molekularkraft, Gesetz ders. XI. 838.
Molekularkräfte. Physikal.-chem. Studie der verschiedenen Körperzustände. 2. Aufl. XII. 539.
Molekularphysik, Grundzüge derselben. 2. Aufl. XI. 141.
Molekularrefraktion Stickstoff enthaltender Substanzen XII. 683.
— für Strahlen von unendlich grosser Wellenlänge XII. 762.
Monographien des Museums zur Geschichte der österreichischen Arbeit. Heft II u. III. XI. 851.
Muskelkraft, einige Bemerkungen über Engelmanns Abhandlung über den Ursprung ders. XI. 843; XII. 795.
— Ursprung ders. XI. 284.

Natrammonium u. Kalammonium, Molekulargewichte ders. XI. 281.
Natrium-Silikate, Lösungen ders. und Einfluss der Zeit auf deren Konstitution XII. 773.
Nickel u. Kobalt u. die Atomgewichte dieser Metalle, vermeintliche Zerlegbarkeit XII. 393.
Niederschlagsmembranen, Permeabilität XI. 446.

Nikotin, Verdrängung dess. aus seinen Salzen XII. 501.
Nitrobenzol, elektrolytische Reduktion dess. XII. 797.
Normalelement, Clarksches, elektromotorische Kraft dess. XII. 688.
Normalelemente, Clarksche, Vorschriften zur Herstellung ders. XII. 287.
Normalwellenlängen-Tafel XII. 680.

Oberfläche von van der Waals für Gemische von Kohlensäure und Chlormethyl, Messungen über dies. XI. 38.
Ohmsches Gesetz, Abänderung dess. XI. 431.
Optische Aktivität, vermeinte, der Chlorfumarsäure XI. 694.
— Sonde, über das Gesetz von Gladstone u. Dale als solche XI. 706.
Optischer Wert der doppelten Kohlenstoffverbindung, Einfluss der Halogene auf dens. XII. 766.
Osmotischer Druck, Bestimmung dess. mittels roter Blutkörperchen XI. 275.
— in Gemischen zweier Lösungsmittel XI. 1.
— in Lösungsmittelgemischen XI. 17.
Osmotische Drucke von Mischungen XI. 282.
Oxalsäure, Zersetzung derselben durch Ferrisalze unter dem Einflusse der Wärme XII. 529.
Oximidosäuren, über den Einfluss der Alkoholradikale auf die intramolekulare Anhydrisierung ders. XI. 737.
Oxyhämoglobin in wässeriger Lösung, Dissociation dess. XI. 794.
Ozon, Bildung dess. aus Sauerstoff XII. 795.
— u. Wasserstoffhyperoxyd, Konstitution ders. XII. 684.
Ozonbildung bei höheren Temperaturen XII. 799.

Palladium, Atomgewicht dess. XI. 121. 847.
Papaverinäthylbromid, Kenntnis desselb. XII. 680.
Peltiererscheinung zwischen zwei Elektrolyten, Umkehrung ders. XII. 531.
Persulfate u. Permolybdate, Molekulargewicht ders. XII. 555.
Phasenregel, die, u. ihre Anwendungen XII. 398.
Phosphor, Brechungsvermögen desselb. XII. 504. 506.
— Molekulargewichtsbestimmungen der Verbindungen dess. mit Schwefel XII. 196.
Phosphor, Oxydationsgeschwindigkeit dess. XII. 397.
Phosphorwasserstoff, Oxydationsgeschwindigkeit dess. XII. 322.
— gasförmiger, Zersetzung dess. XII. 155.
Photographie, ausführliches Handbuch ders. (von J. M. Eder). Bd. I, 2. Aufl. XI. 144.
— Handbuch ders. (von G. Pizzighelli). 2. Aufl., Bd. III. XI. 288.
— u. Reproduktionstechnik, Rezepte u. Tabellen dazu. 3. Aufl. XI. 143.
Physikalisches Praktikum (von E. Wiedemann u. H. Ebert). 2. Aufl. XI. 854.
Physikalisch-technische Reichsanstalt, Thätigkeit ders. 1891 u. 92 XI. 693.
Plinius, chemische Kenntnisse desselb. XI. 119.
Polarisation, elektromotorische Kräfte ders. XII. 333.
— galvanische, an kleinen Elektroden XI. 133. 693.
— Maximum ders. XI. 124.
Polarisationserscheinungen, galvanische, an einer dünnen metallischen Scheidewand in einem Voltameter XII. 391.
Polyrheotom, rythmisches XI. 276.
Potential, chemisches, der Metalle XII. 289.
— der elektrischen Schichten XII. 395.
Potentialdifferenzen von Ketten mit trockenen festen Elektrolyten XI. 128.
Precision of Measurements, Discussion of the XI. 718.
Prinzip der gemeinschaftlichen Strecke XI. 275.

Quecksilber, absolute Kompressibilität dess. XI. 432.
— Reinigung dess. XI. 432.
— elektrischer Widerstand dess. XI. 134.
Quecksilber- u. Wasseroberflächen, reine XI. 117.
Quimica descriptiva y la quimica racional. XII. 536.

Raoultsches Gesetz, Anwendungen dess. bei dem Siedepunkt der Lösungen XII. 687.
Räumliche Anordnung, Ermittelung ders. im Molekül XII. 275.
Reaktion, eine begrenzte XI. 280.
Reaktionen und Reagentien, organische XI. 143.
Refraktion und Dispersion, molekulare, Bestimmungen ders. XI. 840.
Refraktometrisches XI. 137.
Reibung, innere, der Flüssigkeiten zwischen dem Siedepunkte und dem kritischen Zustand XI. 126.

Salpetrige Säure, Bildung u. Zersetzung ders. XII. 140.
Salzlösungen, sehr verdünnte, Bestimmung des Gefrierpunktes ders. XI. 529.
— Untersuchungen über dies. XII. 394.
Samarium, Einfachheit dess. XII. 536.
Sauerstoff, Atomgewicht dess. XI. 117.
— aufgelöster XII. 398.
— flüssiger, optische Eigenschaften dess. XI. 837.
Scheele, Karl Wilhelm, nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen XI. 287.
Schmelzpunkt des Eises in Berührung mit Gasen XII. 537.
Schmelzpunkte der Lösungsmittel als untere Grenze der Löslichkeiten XI. 843.
— von Verbindungen ähnlicher Konstitution XII. 798.
Schmelzpunktsbestimmungen XII. 686.
Schmelztemperatur eines festen Körpers, Abhängigkeit der Löslichkeit von ders. XI. 449.
Schweben, über den Erfinder der Methode dess. XII. 94.
Schwefel, Molekulargewichtsbestimmungen seiner Verbindungen mit Phosphor XII. 196.
Schwefeldioxyd, Dichte, Kompressibilität u. Ausdehnung dess. XII. 534.
Seifenblasen XI. 852.
Sekundärelement, Theorie dess. XII. 679.
Seltene Erden, Einwirkung von Kohle auf Salzlösungen ders. XI. 286.
Siedeapparat, Beckmannscher, Studien über die Verwendbarkeit dess. XI. 7.
— — Studien mit dems. XII. 145.
Siedemethode, Beckmannsche, Abänderung ders. XI. 696; XII. 682.
Siedepunkt einer Flüssigkeit, Änderungen dess. mit dem äusseren Druck XI 24.
— verschiedener Flüssigkeiten unter gleichem Druck XI. 285.
Siedepunkte anorganischer Halogenverbindungen XI. 696.
Siede- und Schmelzpunkt von Verbindungen, Wirkung des Ersatzes von Sauerstoff durch Schwefel auf dens. XII. 680.
Silber XI. 838.
— allotropes XI. 135.
— — Verhalten dess. XI. 121.
— kolloidales XI. 126.
Silber-Chloracetat, Zersetzung dess. XI. 431.
Silberhemisulfat XI. 119.
Silicium und Kohlenstoff, Emissionsspektrum XII. 797.
Spektralphotographien, farbige XI. 278.
Spektren, ultrarote, der Alkalien XI. 432.
— von Aluminium, Indium und Thallium XI. 432.
Spezielle Methoden der Analyse, Anleitung zur Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie. 2. Aufl. XII. 399.
Spezifisches Gewicht von in Wasser löslichen Salzen, Bestimmung dess. XI. 328.
Spezifische Wärme bei hoher Temperatur XI. 285.
— Wärme der Lava XI. 285.
— Wärmen der Paraffine, Verhältnis ders. XII. 537.
— Wärme des Wassers XI. 429.
Stefan, Josef, Zur Erinnerung an ihn XII. 400.
Stereochemie, Handbuch ders. 1. Teil.
Stereochemische Vorstellungen, Entwickelung ders. XI. 125.
— Winkelgrössen, Ermittlung ders. auf krystallographischem Wege XII. 95.
Stickoxyd, Dichte dess. XI. 848.
Stickoxydul, flüssiger, Siedepunkt dess. bei Atmosphärendruck u. sein Schmelzpunkt XII. 795.
Stickstoff, Spektrochemie dess. XII. 681.
— und Versuche, ihn zu kondensieren XI. 430.
Strahlung verdünnter Gase XI. 277. 697.
— der Gase und Kirchhoffsches Gesetz XII. 391.
— schwarzer Körper, Beziehung ders. zum zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie XI. 850.
Strömungsströme und elektrische Endosmose, Reziprozität ders. XI. 130.
Substitution in der aliphatischen Reihe XI. 136.
Sulfine, Bildungsmethode ders. XII. 499.
Suspensionen XII. 685.
Symmetrie, Minimumproblem in der Lehre von ders. XII. 287.
Synthese, chemische, allgemeine Methode ders. XI. 281. 842.

Tellur, Isomorphie mit Schwefel XII. 590.
Temperaturen, hohe, physikalische Behandlung und Messung ders. XI. 126. 131. 718.
— des Dampfes aus einer siedenden Salzlösung XII. 682.
Terpenderivate, homologe und isomere, optisches Drehungsvermögen ders. XII. 723.

Thallium, Atomgewicht dess. XI. 849.
Theerfarben-Industrie, über die Entwicklung ders. XII. 539.
Theoretical Chemistry, Lecture-Notes on XII. 144.
Theoretische Chemie XI. 851.
Thermochemie, allgemeine, Grundriss ders. XII. 801.
— der Ionen XI. 501.
Thermochemische Untersuchung einiger organischer Verbindungen XI. 278.
Thermodynamik in der Chemie XI. 717.
— Prinzipien ders. XI. 276.
Thermodynamisches Potential und hydrostatischer Druck XII. 687.
Thermochemische Messungen, praktische Anleitung zur Ausführung ders. XII. 802.
Thermoelektrische Erscheinungen zwischen zwei Elektrolyten. XI. 846.
Thermometer, Korrektion für den herausragenden Faden bei dems. XI. 694.
Thetine, einige isomere XII. 762.
Thiophosgen, polymere XII. 769.
Tiglinsäure und Angelikasäure, Bromadditionsprodukte ders. XI. 276.
Titan, spezifisches Gewicht dess. XII. 798.
Trimethylen XI. 125.
Triphenylmethan in Benzol, Löslichkeit dess. XII. 679.

Übereinstimmende Zustände, Beweis des Satzes von dens. XI. 847.
Überführungszahlen, Bestimmung ders. XI. 128.
Überschwefelsäure, Molekulargewicht ders. XII. 230.

Umwandlungen, umkehrbare, polymorpher Körper XII. 393.
Umwandlungskurve, mögliche Formen ders. XI. 75.
Unités et Etalons XI. 853.
Universal(Theodolit-)Methode XII. 688.
Ureïde, allgemeine Ergebnisse aus der Untersuchung ders. XI. 850.
— mehrbasische, Verbrennungswärme XI. 698.
— der Säuren mit ein und zwei Atomen Kohlenstoff, Verbrennungswärmen XI. 836.

Verbrennungspunkt XI. 694.
Verbrennungswärme der wichtigsten Kohlenwasserstoffe XII. 531.
— chlorhaltiger Verbindungen XI. 850.
Verdampfungsgeschwindigkeit von Körpern in verschiedenen Atmosphären XI. 695.
Verdampfungswärmen, latente, Notiz über die einiger organischer Verbindungen XI. 787.
Verflüchtigung, scheinbare XII. 685.
Volume, spezifische, einiger Paraffine und ihrer Abkömmlinge und Wärmeausdehnung XI. 840.
Volumänderungen in wässerigen Lösungen XI. 657.
Volumgesetz Gay-Lussacs und Zusammensetzung des Wassers XI. 117.

Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten XI. 840.
— an der Trennungsfläche zweier fester Körper XI. 838.
— und spezifische Volume einiger Paraffine und ihrer Abkömmlinge XI. 840.
Wärmediagramm XII. 681.
Wärmesatz, Carnotscher, Geschichte und Kritik dess. XII. 397.
Wasser, Ausdehnung dess. mit der Temperatur XI. 130.
— Ausdehnung und Zusammendrückbarkeit dess. XI. 846.
— Brechungsexponenten dess. XI. 129.
— Dissociation dess. 1. Mittlg. XI. 492; 2. Mitteilung. XII. 514; XI. 521; 829.
— als Katalysator XII. 396.
— reines, Temperaturkoëffizienten der Dielektrizitätskonstanten dess. XII. 391.
— spezifische Wärme dess. XI. 429.
— Zusammensetzung dess. XII. 532.
— über die Zusammensetzung dess. dem Volum nach XI. 832.
— Zusammensetzung dess. und Gay-Lussacsches Volumgesetz XI. 117.
— und Quecksilberoberflächen, reine XI. 117.
Wasserstoffhyperoxyd, Molekulargewicht und Brechungsvermögen dess. XII. 498.
— und Ozon, Konstitution ders. XII. 684.
Wasserstoffionabspaltung bei den sauren Salzen XI. 495.
Wasserstoffsuperoxyd, Molekulargewicht dess. XII. 431.
— und Benzoylsuperoxyd, Molekulargewicht ders. XII. 63.
Wasserstoffsuperoxydmengen, über die bei der freiwilligen Oxydation des Zinks entstehenden XII. 683.
Weinsäure, Ester ders. XI. 279.
Wellenlänge, Verwendbarkeit der Funkenspektren zur Bestimmung ders. im Ultravioletten XI. 700.

Wellenlängen, obere Grenze ders., welche in der Wärmestrahlung fester Körper vorkommen können XII. 793.
Wheatstonesche Brückenanordnung XI. 135.
Widerstand von reinen Metallen, Legierungen und Nichtmetallen beim Siedepunkt des Sauerstoffs XI. 138.
Widerstandsbestimmungen, elektrische, mit Wechselströmen XII. 390.
Zimmtsäuredibromide, optisch aktive XII. 684.
Zimmtsäuredichloride, optisch aktive XII. 685.

Berichtigung.

Bd. XI, Seite 134, Referat 52, Zeile 1: lies Änderung statt Anordnung.

Bd. XII, Seite 398, Bücherschau, Zeile 1: lies Lehrbuch der organischen Chemie statt Lehrbuch der anorganischen Chemie.

Druck von Pösehel & Trepte in Leipzig.

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS, C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND M. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, LOTHAR MEYER IN TÜBINGEN, VICTOR MEYER IN HEIDELBERG, W. NERNST IN GÖTTINGEN, L. F. NILSON UND O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON, F. M. RAOULT IN GRENOBLE, R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, F. STOHMANN IN LEIPZIG, J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VANT HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU AMSTERDAM.

XII. BAND. 6. HEFT.

MIT DEM BILDNISS VON W. HITTORF UND 15 FIGUREN IM TEXT.

NEBST TITEL, INHALT UND REGISTER ZUM XI. UND XII. BANDE.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1893.

Ausgegeben am 22. Dezember 1893.

Inhalt.

Seite

K. Auwers, Über kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol. (Mit 5 Textfiguren) 689

A. Binz, Über das optische Drehungsvermögen homologer und isomerer Terpenderivate 723

J. J. van Laar, Über die Dissociationskonstante des Wassers und der Cyanwasserstoffsäure 742

J. C. Cain, Über die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Äthylalkohol. (Mit 5 Textfiguren) 751

Mitteilungen des physikalisch-chemischen Instituts des Prof. Nasini an der Universität zu Padua. II. 762

F. Kohlrausch, Über Lösungen von Natrium-Silikaten; insbesondere auch über einen Einfluss der Zeit auf deren Konstitution. (Mit 3 Textfiguren) . . 773

Referate: 102. H. Vater: Über den Einfluss der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumkarbonats. Teil I. — 103. V. H. Veley: Die Trägheit des Ätzkalks. — 104. W. Wien: Die obere Grenze der Wellenlängen, welche in der Wärmestrahlung fester Körper vorkommen können; Folgerungen aus dem zweiten Hauptsatze der Wärmetheorie. — 105. D. Konowalow: Über die Eigenschaften der Lösungen, welche Amine mit Säuren bilden. — 106. O. Wiener: Darstellung gekrümmter Lichtstrahlen und Verwertung derselben zur Untersuchung der Diffusion und Wärmeleitung. — 107. T. E. Thorpe: Rede zu Kopps Gedächtnis. Das Lebenswerk von Hermann Kopp. — 108. A. Fick: Noch einige Bemerkungen zu Engelmanns Schrift über den Ursprung der Muskelkraft. — Th. W. Engelmann: Über einige gegen meine Ansicht vom Ursprung der Muskelkraft erhobenen Bedenken. — 109. W. A. Shenstone u. M. Priest: Studien über die Bildung des Ozons aus Sauerstoff. — 110. Magnanini u. Bentivoglio: Bemerkung über die Absorptionsspektra der Lösungen einiger Chromoxalate der blauen Reihe. — 111. W. Ramsay u. J. Shields: Der Siedepunkt des flüssigen Stickoxyduls bei Atmosphärendruck und sein Schmelzpunkt. — 112. J. Hausser u. P. Th. Müller: Untersuchungen über die Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazoverbindungen. — 113. C. E. Linebarger: Über die Existenz von Doppelsalzen in Lösung. — 114. P. Frankland u. J. Mac Gregor: Ester der aktiven und inaktiven Glycerinsäure. — 115. S. Kipping u. J. Pope: Studien über Terpene und ähnliche Verbindungen. Die Sulfonderivate des Kampfers. — 116. J. M. Eder u. E. Valenta: Über das Emissionsspektrum des Kohlenstoffs und Siliciums. — 117. W. H. Perkin: Die magnetische Drehung und das Brechungsvermögen des Äthylenoxyds. — 118. J. Landauer: Die ersten Anfänge der Löthrohranalyse. — 119. A. Noyes u. A. Clement: Über die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols in Schwefelsäurelösung. — 120. F. St. Kipping: Bemerkung über die Schmelzpunkte von Verbindungen ähnlicher Konstitution. — 121. L. Gattermann: Über die elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper. — 122. Meyer Wildermann: Die nichtelektrolytische Dissociation in Lösungen. — 123. L. Marchlewski: Die relative Diffusionsgeschwindigkeit der Rechts- und Linksweinsäuremolekeln. — 124. K. B. Hofmann: Über das spezifische Gewicht des Titans. — 125. Br. Pawlewski: Zur Theorie der Lösungen. — 126. O. Brunck: Über Ozonbildung bei höheren Temperaturen. — 127. B. Tollens: Über die Ursache der Birotation des Traubenzuckers. — 128. A. Reychler: Über die Natur der Lösungen . 792

Bücherschau: L. Fletcher: Die optische Indicatrix, deutsch von H. Ambronn u. W. König. — Dr. Bruno Hecht: Anleitung zur Krystallberechnung. — Dr. Alex. Sprauł: Anleitung zum massanalytischen Arbeiten im Fabrik-Laboratorium. — Max Planck: Grundriss der allgemeinen Thermochemie. — M. Berthelot: Praktische Anleitung zur Ausführung thermomechanischer Messungen. Übersetzung von G. Siebert. — Annalen der Physik und Chemie, begründet und fortgeführt durch F. A. C. Gren, L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff. Neue Folge, herausgegeben von G. und E. Wiedemann. — Dr. C. A. Bischoff: Handbuch der Stereochemie. I. Teil. Unter Mitwirkung von Dr. P. Walden herausgegeben 800

Autoren-Register zum XI. u. XII. Band 804

Sach-Register zum XI. u. XII. Band 815

Berichtigung 824

Bemerkung.

Die Herren Mitarbeiter erhalten 50 Abzüge ihrer Abhandlungen gratis, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. — Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, beziffierten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, thunlichst einfach zu haltende Figuren, auf besonderen Blättern.

Bücher und Abhandlungen, deren Besprechung gewünscht wird, sind portofrei an die Herausgeber zu senden; auch werden die Verfasser von anderweit gedruckten Abhandlungen aus dem Gebiet der physikalischen Chemie um gefällige Einsendung von Separatabdrücken zum Zwecke des Referierens ersucht.

Die geschäftliche Redaktion führt W. Ostwald.*

Die Herausgeber:
Wilh. Ostwald
und
J. H. van't Hoff.

Der Verleger:
Wilhelm Engelmann.

* *Sendungen an den Herausgeber W. Ostwald sind nach Leipzig, Brüderstrasse 34, zu richten.*

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Jahrbuch der Chemie.

Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie unter Mitwirkung von mehreren Gelehrten herausgegeben von

Richard Meyer
Braunschweig.

II. Jahrgang. 1892. gr. 8. In Leinen geb. Preis 12 Mark, in Halbfranz geb. Preis 13 Mark 50 Pf.

Soeben erschien:

Physikalische Chemie der Krystalle.

Von **Andreas Arzruni.**

Mit 9 Abbildungen. gr. 8. geh. Preis 7 Mark 50 Pf.

Verlag von **Friedr. Vieweg & Sohn** in **Braunschweig.**

(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Soeben erschien:

Graham-Otto's

ausführliches

Lehrbuch der Chemie.

Erster Band. **Physikalische und theoretische Chemie.** Bearbeitet von Prof. Dr. A. Horstmann, Prof. Dr. H. Landolt und Prof. Dr. A. Winkelmann. Dritte, gänzlich umgearbeitete Auflage des in den früheren Auflagen von Buff, Kopp und Zamminer bearbeiteten Werkes.

Dritte Abtheilung. Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung der Körper. Unter Mitwirkung mehrerer Gelehrten herausgegeben von Prof. Dr. **H. Landolt.** Mit Holzstichen. gr. 8. geh. Erste Hälfte. Preis 10 Mark.

Verlag von **Wilhelm Engelmann** in Leipzig.

Thermodynamische Studien

von

J. Willard Gibbs

Professor am Yale College in New Haven.

Unter Mitwirkung des Verfassers aus dem Englischen übersetzt

von

W. Ostwald

Professor an der Universität Leipzig.

Mit 33 Textfiguren. gr. 8. 1892. geh. M. 14.—, geb. M. 14.75.

Lehrbuch der allgemeinen Chemie

von

Dr. Wilh. Ostwald

Professor an der Universität zu Leipzig.

In zwei Bänden.

Zweite umgearbeitete Auflage.

Bisher erschienen:

Erster Band: **Stöchiometrie.** Mit 173 Holzschnitten. gr. 8. 1891. geh. M. 28.—; geb. M. 30.50.

Zweiten Bandes erster Teil: **Chemische Energie.** Mit 71 Textfiguren. gr. 8. 1893. geh. M. 34.—; geb. M. 36.50.

Der II. Band, 2. Teil (Schluss-Band), die **Verwandtschaftslehre** behandelnd, erscheint 1894.

Grundriss der allgemeinen Chemie

von

W. Ostwald.

Zweite Auflage.

Mit 58 Holzschnitten. gr. 8. 1890. geh. M. 8.—, geb. in Ganzleinen M. 8.60.

Hand- und Hilfsbuch

zur Ausführung

physiko-chemischer Messungen

von

W. Ostwald

Professor an der Universität zu Leipzig.

Mit 188 Textfiguren und 9 Tabellen. gr. 8. 1893. In Ganzleinen gebunden M. 8.—.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

4834 c

18